



Universidade de Aveiro

Ano 2013

Departamento de Ambiente e Ordenamento

Leisly Moreira Exportação de nutrientes e pesticidas em áreas vitícolas
Barbosa dos Santos



Universidade de Aveiro
Ano 2013

Departamento de Ambiente e Ordenamento

Leisly Moreira

Barbosa dos Santos

Exportação de nutrientes e pesticidas em áreas vitícolas

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Doutor Nelson José Cabaços Abrantes, investigador de pós-doutoramento do CESAM e da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projecto VITAQUA - *Climate change: an additional threat to aquatic systems under intensive pressure from agricultural diffuse pollution* (PTDC/AAC-AMB/112438/2009).

Noventa por cento do sucesso baseia-se simplesmente em insistir.

Woody Allen

o júri

Presidente

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor António José Dinis Ferreira

Professor Adjunto do Departamento de Ciências Exatas e do Ambiente da Escola Agrária de Coimbra

Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador Professor Doutor Mário Cerqueira que sempre se mostrou disponível para responder às minhas dúvidas e pelas sugestões dadas ao longo deste trabalho. Agradeço de um modo especial ao meu co-orientador Doutor Nelson Abrantes, por todo o apoio dado durante este trabalho, pelos ensinamentos e pela transmissão de conhecimentos. Pela dedicação incansável, por estar sempre disponível para me ouvir, pela força e incentivo e por me mostrar que sou capaz, um sincero obrigado.

À engenheira Sónia Leite, da Apibairrada que forneceu dados importantes. Ao Sr. Toni, das Colinas de São Lourenço do Bairro pela disponibilidade em esclarecer dúvidas.

Ao Jacob Keizer pelo privilégio de ter feito parte da equipa liderada por ele.

Um agradecimento especial à Vera pela amizade, pelas gargalhadas, pela paciência, pelas aventuras nas saídas de campo e pela força que sempre me deu. À Dalila pelas palavras de incentivo, pelas animadas saídas de campo e por estar sempre disponível para responder às minhas questões. À Mitas pela disponibilidade, ajuda no tratamento de dados, por esclarecer todas as dúvidas, pelas sugestões dadas, um muito obrigado. À Anne-Karine pela ajuda com os dados hidrológicos e por estar sempre disponível para responder às minhas questões. À Ana Isabel pela disponibilidade que sempre mostrou em esclarecer dúvidas no trabalho de laboratório.

Aos meus pais, irmão e avô que sempre me apoiaram incondicionalmente ao longo deste percurso académico. Obrigado pela força, pelo amor e carinho nos momentos mais difíceis. Sem eles nada disto seria possível.

Ao Jhonatan pelo apoio incondicional, pelo amor, pela amizade, pela força, por acreditar sempre que eu era capaz e por nunca me ter faltado quando mais precisei.

Um agradecimento especial aos meus amigos que me apoiaram nesta fase tão importante e por me obrigarem a acreditar em mim e que sou capaz. Sem vocês, este ano teria sido muito mais difícil.

Obrigado a todos aqueles que contribuíram de uma forma mais direta ou indireta neste percurso académico. Muito obrigada a todos.

palavras-chave

Poluição agrícola difusa, vinhas, sedimentos, nutrientes, pesticidas, escoamentos superficiais, mobilização do solo, qualidade das massas de água.

resumo

A agricultura representa uma das principais fontes de poluição difusa para os sistemas aquáticos. Em particular, a produção vitícola está dependente do uso de uma grande variedade de produtos fitofarmacêuticos e fertilizantes que, através de vários processos de transporte, podem atingir os sistemas aquáticos adjacentes, comprometendo a sua qualidade. Neste contexto, a presente dissertação pretendeu estudar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas associados às escoamentos superficiais, numa área vitícola, e compreender o seu contributo para a qualidade das massas de água adjacentes. Foi ainda objetivo deste trabalho compreender a contribuição da mobilização dos solos no processo de transporte de sedimentos e agroquímicos. Deste modo, foi efetuada a monitorização, que decorreu entre junho de 2012 e junho de 2013, ao nível da parcela (em entrelinhas de vinha mobilizadas e não mobilizadas) e ao nível da bacia (no principal curso de água da área de estudo - Ribeira São Lourenço, Anadia). Para além do registo em campo dos principais parâmetros hidrológicos, procedeu-se à recolha de escoamentos superficiais nas parcelas, assim como de amostras de água superficial na Ribeira, para análise e quantificação de sedimentos, de nutrientes (azoto total, fósforo total e azoto sob a forma de nitrato) e de quinze pesticidas. Os resultados obtidos no presente estudo evidenciaram que o uso de agroquímicos na viticultura, nomeadamente, o uso de fertilizantes e fungicidas, constitui uma fonte de poluição difusa para o curso de água adjacente (Ribeira S. Lourenço), com particular destaque para as exportações de azoto e para o fungicida tebuconazol. É igualmente evidenciada neste trabalho a perda significativa de sedimentos que ocorre neste tipo de cultura, visivelmente exposta à erosão. Em relação aos mecanismos de transporte, este estudo mostrou que as escoamentos superficiais constituem uma importante via de transporte de nutrientes, pesticidas e sedimentos para os sistemas aquáticos. De um modo geral, o presente estudo revelou ainda não existirem diferenças consideráveis no que respeita ao transporte e exportação de sedimentos e nutrientes entre parcelas mobilizadas e parcelas não mobilizadas. Em oposto, no que concerne à exportação de pesticidas, foi evidente a maior perda nas parcelas mobilizadas. Os resultados obtidos neste trabalho vêm alertar para a necessidade da adoção de práticas agrícolas mais sustentáveis na viticultura, por forma a reduzir o seu impacto nos ecossistemas aquáticos limítrofes.

keywords

Agricultural nonpoint source, vineyards, sediments, nutrients, pesticides, surface runoff, tillage, water quality.

abstract

Agriculture is a major source of diffuse pollution to aquatic systems. In particular, vineyards are dependent on the use of a wide variety of plant protection products and fertilizers, which through various transport processes can reach the adjacent aquatic systems, affecting their quality. In this context, the present work aimed to study the sediments, nutrients and pesticides losses associated with surface runoff, in a vineyard area, and understand their contribution to the water quality of nearby water bodies. Another objective was to understand the contribution of tillage in the transport of sediments and agrochemicals. Thus, the monitoring, which took place between June 2012 and June 2013, was conducted at the plot level (in-between tilled and non-tilled vineyards rows) and at the catchment level (in the main stream of the study area - São Lourenço stream, Anadia). Besides the measurement of hydrological parameters in the field, samples of surface runoff from the plots, as well as surface water from the stream, were both analyzed for the quantification of sediments, nutrients (total nitrogen, total phosphorus and nitrates) and fifteen pesticides. The results obtained in this study showed that the use of agrochemicals in vineyards, namely by the use of fertilizers and fungicides, constitute a source of diffuse pollution to the adjacent water body (Ribeira S. Lourenço), with particular emphasis on nitrogen and on the fungicide tebuconazole. It is also highlighted in this study the significant loss of sediments that occurs in this type of land use, visibly exposed to erosion. Regarding the mechanisms of transport, this study showed that surface runoff is a major route for nutrients, pesticides and sediments losses to aquatic systems. Moreover, this study also revealed no significant differences regarding to losses of sediments and nutrients between tilled and non-tilled plots. Conversely, the highest pesticides loads were found in tilled plots. The results of this study highlight the need to adopt more sustainable agricultural practices in order to reduce the impact of viticulture in nearby aquatic ecosystems.

Índice

| | |
|--|------|
| Índice de Figuras..... | iii |
| Índice de Tabelas..... | v |
| Notação..... | vii |
| Siglas e acrónimos..... | viii |
| CAPÍTULO I..... | 1 |
| INTRODUÇÃO..... | 3 |
| 1.1 Poluição difusa de origem agrícola e comportamento ambiental dos agroquímicos..... | 3 |
| 1.2 A viticultura e o uso de produtos fitofarmacêuticos..... | 8 |
| 1.3. A produção integrada na produção vitícola..... | 9 |
| 1.4 Legislação atual e seu papel na proteção dos recursos aquáticos..... | 13 |
| OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 15 |
| 1.5 Referências bibliográficas..... | 16 |
| CAPÍTULO II..... | 23 |
| 2.1 Resumo..... | 25 |
| 2.2 Introdução..... | 26 |
| 2.3 Área de estudo..... | 28 |
| 2.4 Materiais e métodos..... | 29 |
| 2.4.1 Instrumentação da área de estudo..... | 29 |
| 2.4.2 Monitorização..... | 32 |
| 2.4.3 Análises laboratoriais..... | 33 |
| 2.4.4 Tratamento e análise de dados..... | 34 |
| 2.4.5 Análise estatística..... | 34 |

| | |
|--|----|
| 2.5 Resultados..... | 35 |
| 2.5.1 Exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas nas parcelas | 35 |
| 2.5.2 Exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas na bacia São Lourenço..... | 43 |
| 2.6 Discussão..... | 52 |
| 2.7 Conclusões..... | 60 |
| 2.8 Referências bibliográficas..... | 61 |
| CAPÍTULO III | 67 |
| 3.1 Considerações finais..... | 69 |
| 3.2 Referências bibliográficas | 73 |
| ANEXO I..... | 75 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema simplificado do comportamento dos agroquímicos no ambiente (adaptado de Tiryaki e Temur, 2010)..... | 4 |
| Figura 2 - Esquema representativo dos principais problemas fitossanitários associados à cultura da vinha (fonte: Syngenta, 2013). | 9 |
| Figura 3 - Localização da bacia S. Lourenço. a) fotografia aérea da bacia ; b) linhas de água na bacia; c) ocupação do solo na bacia; d) tipo de solo na bacia; ■ localização da estação hidrométrica. | 28 |
| Figura 4 - Esquema representativo da área vitícola instrumentada. a) pluviômetros; b) sistema de recolha de escoamentos superficiais; c) amostrador automático com sensor de nível..... | 30 |
| Figura 5 - Exemplo de entrelinha de vinha a) não mobilizada e b) mobilizada..... | 31 |
| Figura 6 - Sistema de recolha, quantificação e armazenamento de escoamentos superficiais instalado nas entrelinhas de vinha. | 31 |
| Figura 7 - Amostrador automático com <i>datalogger</i> | 32 |
| Figura 8 - Evolução temporal da precipitação acumulada e de escoamento nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas de vinha..... | 35 |
| Figura 9 - Evolução temporal da escoamento e exportação de nutrientes (N-NO ₃ , NT, PT) e sólidos totais (ST) nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas de vinha ao longo do período de estudo. As barras de erros indicam o desvio padrão. | 37 |
| Figura 10 - Exportação dos pesticidas nas: a) parcelas mobilizadas e b) parcelas não mobilizadas ao longo do período de estudo. | 38 |
| Figura 11 - Diagramas de caixa para os vários parâmetros medidos e estimados nas escoamentos recolhidas nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas de vinha ao longo do período de estudo. a) volume de escoamento; b) exportação de sólidos totais; c) exportação de fósforo total; d) exportação de azoto total; e) exportação de azoto sob a forma de nitrato; f) exportação de pesticidas. Os pontos a preto representam valores discrepantes (outliers), as extremidades superior e inferior de cada caixa correspondem, respetivamente, ao primeiro e terceiro quartil, enquanto a linha no interior da caixa corresponde à mediana. (i) e (i) indicam a existência de diferenças significativas entre | |

| | |
|---|----|
| parcelas mobilizadas e não mobilizadas ($p < 0,05$). No canto inferior direito é apresentado o valor de significância obtido. | 40 |
| Figura 12 - Evolução temporal do caudal diário e indicação das recolhas efetuadas durante o período de amostragem. | 43 |
| Figura 13 - Evolução temporal do caudal e da precipitação ao longo do período de estudo. Letras (A,B,C,D,E,F,G e H) e barras a cinzento indicam os eventos apresentados no estudo. | 44 |
| Figura 14 - Comportamento do caudal, da exportação dos nutrientes e sedimentos durante dos eventos A, B e C. | 46 |
| Figura 15 - Comportamento do caudal, da exportação dos nutrientes e sedimentos durante os eventos D, E, F, G e H. | 48 |
| Figura 16 - Exportação de pesticidas na bacia S. Lourenço ao longo do período de amostragem. | 51 |
| Figura I.1 – Período de aplicação dos pesticidas e os problemas da videira. | 77 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Principais características da mobilização de conservação..... | 11 |
| Tabela 2 - Legislação vigente referente à proteção dos recursos hídricos..... | 14 |
| Tabela 3 - Características do solo referentes à bacia São Lourenço. | 29 |
| Tabela 4 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos pesticidas quantificados nas parcelas mobilizadas (M), parcelas não mobilizadas (NM) e na bacia de São Lourenço do Bairro (B) e cuja concentração se apresentou acima do limite de quantificação ($\text{LQ} = 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) durante o período de estudo. | 39 |
| Tabela 5 - Volume total de escorrência (V_{esc}) e exportações totais de: sólidos totais (ST); fósforo total (PT); azoto total (NT) e azoto sob a forma de nitrato (N-NO_3), nos dois tipos de parcelas. | 41 |
| Tabela 6 - Correlações de Spearman entre os diferentes parâmetros em estudo nas parcelas não mobilizadas e mobilizadas. Fósforo total (PT); azoto total (NT); azoto sob a forma de nitrato (N-NO_3); sólidos totais (ST); escorrência (V_{esc}); precipitação total (P_{total}). * indica correlações estatisticamente significativas para $p < 0,001$; ** indica correlações estatisticamente significativas para $p < 0,05$ | 42 |
| Tabela 7 - Exportações anuais de sólidos suspensos totais (SST) e de nutrientes [fósforo total (PT), azoto total (NT) e azoto sob a forma de nitrato N-NO_3] na bacia de S. Lourenço do Bairro | 44 |
| Tabela 8 - Correlações de Spearman estabelecidas entre vários parâmetros medidos ao nível da bacia S. Lourenço. * indica correlações estatisticamente significativas para um nível de significância inferior a 0,001 ($p < 0,001$). | 45 |
| Tabela 9 - Valores de r^2 obtidos para cálculo das estimativas de exportação de fósforo total (PT), de azoto total (NT), de azoto sob a forma de nitrato (N-NO_3) e de sólidos suspensos totais (SST). | 49 |
| Tabela 10 - Estimativas da exportação de nutrientes e sedimentos na bacia durante o período de estudo. | 50 |
| Tabela I.1 – Propriedades físico-químicas dos quinze pesticidas analisados. | 79 |

Notação

| | | |
|----------------------|--|---------------------------|
| A | Área da secção transversal do rio | $[m^2]$ |
| A_{parcela} | Área da parcela | $[ha]$ |
| C_{esc} | Coeficiente de escorrência | % |
| C_i | Concentração de nutrientes e/ou sedimentos | $[g\ L^{-1}]$ |
| m_i | Massa de nutrientes e/ou sedimentos mobilizada | $[g\ ha^{-1}]$ |
| P_{total} | Precipitação total | $[mm]$ |
| Q | Caudal | $[mm]$ ou $[m^3\ s^{-1}]$ |
| v | Velocidade da secção do ribeiro | $[m]$ |
| V_{esc} | Volume de escorrência | $[L]$ ou $[mm]$ |

Siglas e acrónimos

| | |
|-------------------|---|
| B | Bacia São Lourenço |
| DT ₅₀ | Tempo de meia vida |
| ETAR | Estação de Tratamento de Águas Residuais |
| K | Potássio |
| K _h | Constante de Henry |
| K _{oc} | Coefficiente de partição carbono orgânico-água |
| LQ | Limite de quantificação |
| M | Entrelinhas mobilizadas |
| NM | Entrelinhas não mobilizadas |
| N-NO ₃ | Azoto sob a forma de nitrato |
| NT | Azoto total |
| OCDE | Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico |
| P | Fósforo |
| PT | Fósforo total |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| ST | Sólidos totais |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO

1.1 Poluição difusa de origem agrícola e comportamento ambiental dos agroquímicos

A agricultura, através do uso de agroquímicos, nomeadamente fertilizantes e pesticidas, assume-se como uma das principais fontes de poluição difusa, contribuindo para a degradação do ambiente, particularmente dos sistemas aquáticos limítrofes, com consequências na sua qualidade (Charbonneau e Kondolf, 1993). Durante as últimas décadas, tem-se verificado a nível mundial um incremento no consumo de agroquímicos que, de certa forma, está relacionado com as alterações nas práticas agrícolas e com uma agricultura cada vez mais intensiva (Konstantinou *et al.*, 2006; OECD, 2008). Em todo mundo, estima-se que anualmente sejam vendidos 2,5 milhões de toneladas de pesticidas destinados às culturas agrícolas (van der Werf, 1996). Em particular na Europa, estima-se que a venda destes produtos destinados às culturas agrícolas seja de 320 000 toneladas de substâncias ativas anuais, representando desta forma, um quarto do mercado mundial (CCE, 2002).

Contudo, no que diz respeito à utilização de agroquímicos pelos países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), assistiu-se a uma diminuição de cerca de 5% no uso de pesticidas no período compreendido entre 1990-92 e 2001-03 (OECD, 2008). Para o mesmo período, verificou-se igualmente uma diminuição no uso de fertilizantes, principalmente pelos países com maior utilização (OECD, 2008). Apesar desta melhoria, o contributo da agricultura como fonte de contaminação por nutrientes e pesticidas continua a ser significativo em muitos países e regiões (e.g. OECD, 2008; Rabiet *et al.*, 2010; Huber *et al.*, 2000; Bermúdez-Couso *et al.*, 2007; Hildebrandt *et al.*, 2008; Bereswill *et al.*, 2012).

Em oposição à tendência europeia, em Portugal, nas últimas décadas, tem-se verificado um aumento superior a 40% no número de utilizações de substâncias ativas bem como no número de produtos formulados (MAMAOT, 2012). De facto, vários estudos em bacias portuguesas têm mostrado a presença de nutrientes e pesticidas em águas superficiais e subterrâneas (e.g. Cerejeira *et al.*, 2003; Batista *et al.*, 2002; Nabais *et al.*, 2009; Ferreira *et al.*, 2010; Cerqueira *et al.*, 2005), sendo a poluição difusa agrícola apontada como uma das principais fontes de poluição das mesmas (Nabais, *et al.*, 2009).

Os nutrientes e pesticidas, quando aplicados no ambiente, distribuem-se pelo ar, solo e água (Kerle *et al.*, 2007; Rabiet *et al.*, 2010), de acordo com as suas

propriedades físico-químicas e as características do meio (Hapeman *et al.*, 2003). Após a sua aplicação, estes compostos estão sujeitos a vários processos físicos, químicos e biológicos que determinam o seu transporte e transformação (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Como representado na Figura 1, a entrada de agroquímicos nos sistemas aquáticos pode resultar de diferentes processos de transporte.

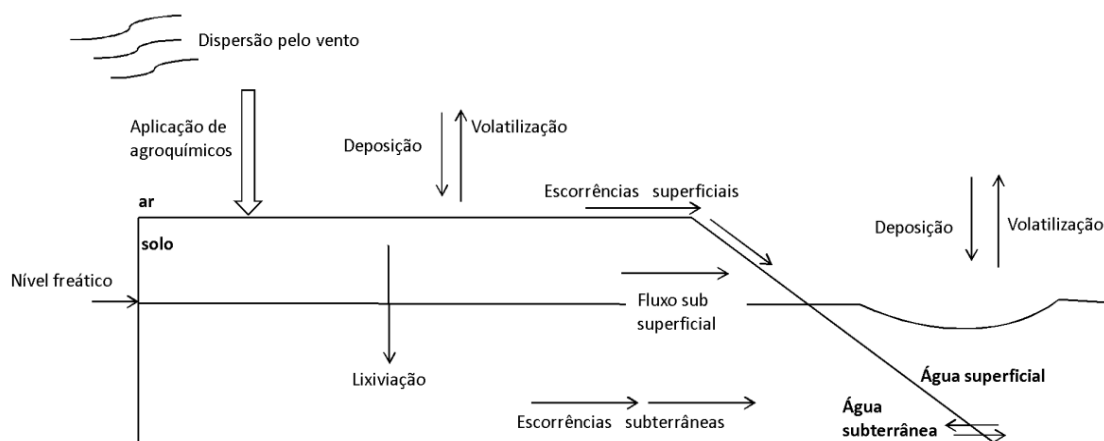


Figura 1 - Esquema simplificado do comportamento dos agroquímicos no ambiente (adaptado de Tiryaki e Temur, 2010).

Durante a aplicação dos agroquímicos no solo, pode ocorrer a distribuição de uma parte aplicada para fora da área de tratamento devido à dispersão pelo vento (Holvoet *et al.*, 2007), o que representa um risco potencial de contaminação para as águas superficiais (Kerle *et al.*, 2007). Após a aplicação no solo, os produtos químicos podem ser absorvidos pelas plantas; ou serem degradados pelos organismos do solo e por reações químicas; ou ainda permanecerem no solo, adsorvidos à matéria orgânica e a minerais de argila (Ritter e Shirmohammadi, 2001). A transferência dos agroquímicos a partir do solo para as águas superficiais e subterrâneas pode ocorrer por diversos processos, como as escoências superficiais, onde muitas vezes estão adsorvidos ao solo erodido; por fluxos sub-superficiais; ou ainda por lixiviação e escoências subterrâneas (van der Werf, 1996; Tiryaki e Temur, 2010; Reichenberger *et al.*, 2007; Nga e Cleggb, 1997; Holvoet *et al.*, 2007). Pode ainda ocorrer a transferência a partir da atmosfera para as massas de água por deposição húmida ou seca, após volatilização (Tiryaki e Temur, 2010). Dos processos de transporte supracitados, são as escoências superficiais que mais contribuem para a entrada de agroquímicos nas massas de água, via poluição difusa (Bach *et al.*, 2001).

As esco­rrências superficiais ocorrem quando a capacidade de infiltração do solo é excedida pela taxa de precipitação (Ritter e Shirmohammadi, 2001). Os fatores envolvidos na exportação dos agroquímicos a partir do solo para as massas de água, através das esco­rrências superficiais, incluem o clima, a topografia, as propriedades do solo, as práticas agrícolas e as propriedades físicas e químicas dos agroquímicos (Columé *et al.*, 2001).

O clima exerce grande influência no transporte dos produtos químicos, uma vez que é a intensidade, quantidade, duração e o momento da ocorrência de precipitação, relativamente ao momento de aplicação, que determinam a quantidade de agroquímicos transportados (Geyikçi, 2011; Ritter e Shirmohammadi, 2001; Capel *et al.*, 2001). Neste sentido, são as primeiras esco­rrências superficiais, em resultado do primeiro evento de precipitação, que geralmente provocam maiores perdas de agroquímicos, sobretudo se se verificarem após um longo período durante o qual tenham ocorrido aplicações (Riise *et al.*, 2004).

A frequente ocorrência de eventos de precipitação de elevada intensidade e a variabilidade sazonal das chuvas são características das regiões Mediterrâneas que promovem a erosão dos solos (Ramos e Martínez-Casasnovas, 2004). Neste sentido, a erosão do solo e a consequente produção de sedimentos transportados pelas esco­rrências superficiais, podem conduzir à exportação de agroquímicos no solo, uma vez que os sedimentos são um importante veículo de transporte de contaminantes químicos (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010; Ritter e Shirmohammadi, 2001). Rodríguez-Blanco *et al.* (2010) referem que é durante os eventos de precipitação que ocorrem maiores exportações de sedimentos para as linhas de água.

À semelhança das esco­rrências superficiais, os padrões de precipitação exercem uma grande influência no transporte de agroquímicos por lixiviação, promovendo elevadas perdas destes poluentes após a sua aplicação no solo (Lewan *et al.*, 2009). A lixiviação é responsável pelo transporte de agroquímicos para as águas subterrâneas e pode ocorrer por fluxos normais e/ ou preferenciais (Stenemo, 2007). Os fluxos preferenciais ocorrem muitas vezes devido à existência de macroporos no solo, que possibilitam o transporte de agroquímicos diretamente para as águas subterrâneas, sem que tenham tempo suficiente para serem adsorvidos ou degradados no solo (Geyikçi, 2011).

O declive do terreno é igualmente um fator que influencia o transporte por esco­rrência superficial, uma vez que declives mais acentuados promovem maiores

volumes de escorrência resultando numa maior perda de agroquímicos por esta via (Ritter e Shirmohammadi, 2001).

As propriedades do solo, como a textura, o conteúdo em água, a permeabilidade e a quantidade de matéria orgânica, desempenham um papel significativo no destino e transporte dos agroquímicos (Geyikçi, 2011). A matéria orgânica presente no solo é um fator primordial, uma vez que tem um papel essencial no processo de adsorção para a maioria dos agroquímicos (Ritter e Shirmohammadi, 2001). Também a textura do solo influencia o transporte dos agroquímicos, na medida em que solos de textura fina são menos permeáveis, e por isso ficam mais suscetíveis ao transporte por escorrências superficiais (Geyikçi, 2011).

A conservação e qualidade do solo reflete-se também pelas práticas agrícolas utilizadas, uma vez que estas podem promover a degradação ou, por outro lado melhorar a fertilidade do solo (INE, 2011). O tipo de prática agrícola é assim um fator condicionante na exportação de agroquímicos e pode conduzir a alterações nos parâmetros do solo, como por exemplo, ao nível da sua estrutura e humidade, na mobilidade dos produtos químicos, ou mesmo na biodisponibilidade destes poluentes para os organismos presentes no solo (Schreck *et al.*, 2012). Por outro lado, a mobilização do solo desempenha um papel fundamental na incorporação de resíduos orgânicos e fertilizantes, no controlo e combate a infestantes e ainda no desenvolvimento das culturas (Alletto *et al.*, 2010; Cunha *et al.*, 2005). Neste contexto, existem dois tipos principais de mobilização: a mobilização de conservação que inclui a mobilização mínima, sementeira direta e ainda a não mobilização; e a mobilização convencional. A mobilização de conservação protege o solo da erosão; promove o aumento da macroporosidade do solo e conseqüentemente leva à formação de fluxos preferenciais (Shipitalo *et al.*, 2000). Esta prática contribui assim para a diminuição da contaminação das águas superficiais com sedimentos e agroquímicos (Holland, 2004). No entanto, a existência de fluxos preferenciais promove maiores perdas dos produtos químicos através do solo, constituindo um risco potencial para as águas subterrâneas (Holland, 2004). Por outro lado, a mobilização convencional promove a degradação da fertilidade e aumenta o risco de erosão como resultado do reviramento do solo (Cunha *et al.*, 2005). A mobilização convencional, comparativamente com a mobilização de conservação, promove a geração de um maior volume de escorrência, que resulta no transporte de produtos químicos (Shipitalo *et al.*, 2000). Ainda outros fatores que determinam o destino dos agroquímicos no ambiente são a forma como é feita a aplicação no solo, o local de aplicação, a formulação, frequência e a quantidade de aplicação. Por exemplo, caso o produto seja incorporado no solo será mais facilmente

transportado por lixiviação. Por outro lado, se é pulverizado fica mais suscetível de sofrer volatilização ou ser transportado por escoamentos superficiais (Geyikçi, 2011).

O comportamento ambiental dos agroquímicos é influenciado, para além das propriedades do solo e condições ambientais, pelas suas propriedades físico-químicas (Hapeman *et al.*, 2003). Os produtos químicos que apresentam elevada solubilidade, e se dissolvem rapidamente na água têm maior tendência para serem lixiviados através do solo para as águas subterrâneas, assim como a serem transportados através das escoamentos superficiais (Ritter e Shirmohammadi, 2001). A persistência de um agroquímico, expressa em tempo de meia vida no solo (DT50 – *Half Dissipation Time*), é igualmente determinante na sua dinâmica (Kerle *et al.*, 2007). Produtos químicos que apresentem elevada persistência e elevada solubilidade na água podem atingir as massas de água em quantidades significativas (Konstantinou *et al.*, 2006). Igualmente, produtos químicos com baixos coeficientes de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) estão mais suscetíveis ao transporte por lixiviação, uma vez que não estão fortemente adsorvidos às partículas do solo (Ulrich *et al.*, 2013). A pressão de vapor é também um fator que influencia o comportamento dos agroquímicos. Produtos químicos com elevadas pressões de vapor e que não são integrados no solo durante a sua aplicação, tendem a sofrer volatilização para a atmosfera, e desta forma, a concentração destes produtos no solo diminui consideravelmente (Capel *et al.*, 2001). A constante de Henry (K_h) indica a tendência de um agroquímico para mover-se a partir do solo húmido para o compartimento ar. Assim, para valores maiores de K_h estes produtos químicos ficam mais suscetíveis de sofrer volatilização (Kerle *et al.*, 2007).

De um modo geral, os agroquímicos detetados com maior frequência nas massas de água são aqueles que apresentam baixos valores de K_{oc} , elevada solubilidade e persistência ambiental (Konstantinou *et al.*, 2006).

Deste modo, para a otimização do desempenho ambiental das práticas agrícolas e mitigação dos impactos da agricultura na qualidade das massas de água, é fundamental compreender a dinâmica dos agroquímicos no ambiente (Rabiet *et al.*, 2010).

1.2 A viticultura e o uso de produtos fitofarmacêuticos

Na Europa, o setor da agricultura representa quase metade da área total de solo, sendo por isso o setor predominante no que diz respeito ao uso do solo. No que diz respeito ao setor da viticultura, a União Europeia assume-se como líder mundial, uma vez que é a maior região do mundo na produção de vinho, com quase metade da área total vitícola a nível mundial, e com cerca de 60% da produção (Eurostat, 2012; Dever e Baldi, 2012).

Em Portugal, a agricultura registou nas últimas duas décadas, um aumento na produção. Este setor representa menos de 3% do Valor Acrescentado Bruto total da economia portuguesa e emprega cerca de 10% da população ativa. Atualmente, em Portugal Continental, dos 96,6% referentes às culturas agrícolas, 5% correspondem à cultura vitícola (MADRP, 2008). A vitivinicultura ocupa cerca de 6,9% da superfície agrícola útil portuguesa, correspondendo a cerca de 240 mil hectares, e representa 13% do valor total da produção agrícola (OMAIA, 2011). Em termos económicos, a vinicultura representa uma das atividades mais importantes do setor agroalimentar (15%), seguido das frutas (11%), vegetais frescos (6%) e azeite (2%) (MADRP, 2008). Portugal está posicionado como o quinto maior produtor de vinho na União Europeia e o décimo a nível mundial (OMAIA, 2011). Estes factos decorrem do clima tipicamente mediterrâneo que Portugal apresenta, e que proporciona excelentes condições para a cultura da vinha, bem como para a produção de vinhos de elevada qualidade (Pirra, 2005).

Por estas razões, o setor vitivinícola é um dos poucos setores agrícolas com vantagens competitivas a nível internacional e, por isso, tem uma importância incontestável na economia portuguesa. No entanto, este setor é muitas vezes fustigado pelo aparecimento de diversos problemas fitossanitários e, por isso, é altamente dependente do uso de produtos fitofarmacêuticos (mais vulgarmente designados de pesticidas). Estes produtos são usados com o intuito de prevenir, controlar ou eliminar as diversas pragas, doenças e infestantes. Na cultura da vinha, a classe de pesticidas mais usada corresponde aos fungicidas, os quais representam 96% do total das aplicações, seguidos dos herbicidas com 1,5%, e dos inseticidas e acaricidas com 2,5% (Bereswill *et al.*, 2012). Neste tipo de cultura, as principais doenças são o oídio, o míldio, a podridão cinzenta e escoriose e ainda as doenças do lenho como a eutipiose, a esca, a podridão negra ou black rot (Syngenta, 2013). As pragas como a traça da uva, cochonilha, cicadela ou cigarrinha-verde, ácaros, entre outros, constituem ainda um problema para a viticultura (Figura 2) (Syngenta, 2013).

Os problemas da videira que apresentam maior predominância são o oídio com 42,5%, seguido do míldio com 36,4% e podridão-cinzenta com 6,5% (Amaro, 2003a).

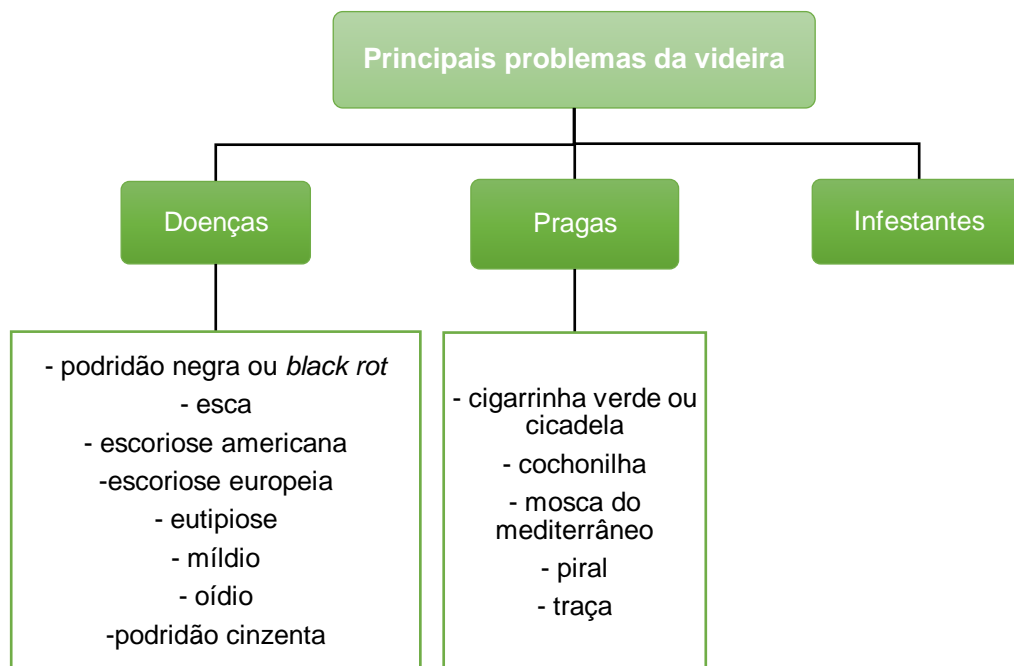


Figura 2 - Esquema representativo dos principais problemas fitossanitários associados à cultura da vinha (fonte: Syngenta, 2013).

Deste modo, dada a importância do sector vitivinícola e considerando as suas elevadas necessidades no que concerne ao uso de produtos fitofarmacêuticos, é fundamental perceber as implicações da viticultura no ambiente envolvente, nomeadamente como fonte difusa de nutrientes e pesticidas para os sistemas aquáticos limítrofes.

1.3. A produção integrada na produção vitícola

A agricultura tem vindo a aumentar a sua produção para conseguir responder às necessidades decorrentes do incremento da população mundial. A produção agrícola intensiva é, frequentemente associada a problemas ambientais como a degradação e erosão dos solos, a presença de elevados teores de nitratos nos sistemas aquáticos, a existência de resíduos de pesticidas, entre outros. Deste modo, é importante aliar à produção agrícola tecnologias que promovam uma produção sustentável, contribuindo para a fertilidade dos solos e para a redução dos riscos de

erosão, diminuição de gastos energéticos, e consequente decréscimo da poluição do meio ambiente (Cunha *et al.*, 2005). Por outro lado, a agricultura desempenha um papel fundamental na preservação da biodiversidade e da paisagem, bem como na retenção de carbono nos solos (Cunha *et al.*, 2005).

A agricultura sustentável está intimamente ligada à produção integrada. Tal como a agricultura biológica, a produção integrada é uma modalidade da agricultura sustentável (Amaro, 2003b). De acordo com Titi *et al.* (1993), “a produção integrada é um sistema agrícola de produção de alimentos de alta qualidade e de outros produtos utilizando os recursos naturais e os mecanismos de regulação natural, em substituição de fatores de produção prejudiciais aos ambientes e de modo a assegurar, a longo prazo uma agricultura viável”. A proteção integrada é uma componente da produção integrada que, a longo prazo, garante uma agricultura sustentável (Pereira, 2003). A proteção integrada é nada mais do que uma estratégia eficaz e económica de proteção contra os problemas das culturas. Esta estratégia passa, após estimar o risco de ocorrência de um determinado problema, pela utilização equilibrada de meios de luta disponíveis (genéticos, culturais, biológicos, biotécnicos e químicos) privilegiando sempre a luta biológica e a luta cultural (Pereira, 2003). A luta química é sempre considerada como último recurso e, quando aplicada, devem utilizar-se substâncias ativas de baixa toxicidade para o ambiente e para o ser humano (Pereira, 2003). Em proteção integrada deve-se ter em conta a estimativa do erro, o nível económico de ataque e a escolha dos meios de proteção (Amaro, 2003b).

A erosão do solo constitui um problema ambiental que pode aumentar pela aplicação de determinadas práticas agrícolas, como a mobilização mecânica do solo (INE, 2011). A mobilização do solo constitui um meio direto de luta mecânica contra infestantes e atua também como medida preventiva, no combate a patógenos, pragas e infestantes (Amaro, 2003b). A mobilização de conservação está associada à produção integrada e apresenta benefícios ambientais importantes, mas também benefícios económicos para o agricultor. Estes benefícios correspondem, entre outros, ao aumento do teor de matéria orgânica e de nutrientes essenciais às plantas, melhoria na estrutura do solo, diminuição da erosão do solo e ainda baixo consumo de combustível nas operações de mobilização. A mobilização de conservação engloba a mobilização mínima, a sementeira direta e a não mobilização (Tabela 1) (Cunha *et al.*, 2005).

Tabela 1 - Principais características da mobilização de conservação.

| Tipo de mobilização | Principais características | Referências |
|-----------------------------------|--|---|
| Mobilização mínima | <ul style="list-style-type: none"> - implica o uso de alfaia de mobilização vertical (escarificadores); - assegura uma boa produção; - económica; - aumenta a fertilidade do solo; - pelo menos 30 % da superfície do solo deve estar coberta de resíduos da cultura anterior; - é proibido o uso de alfaia que promovam o reviramento do solo (charruas e fresas). | (Cunha <i>et al.</i> , 2005; INE, 2011) |
| Mobilização de conservação | <ul style="list-style-type: none"> - implica a ausência de mobilização antes da sementeira; - são utilizados semeadores especiais (semeadores de sementeira direta); - é o próprio semeador que mobiliza o mínimo da linha de sementeira necessária para a introdução e o desenvolvimento da semente; - exigem herbicidas de pré-sementeira; - protege o solo contra a erosão, pela perturbação mínima na entrelinha; | (Cunha <i>et al.</i> , 2005; INE, 2011; Jordão, 2007) |
| Não mobilização | - no caso das linhas de vinha não mobilizadas, a alternativa usada é o enrelvamento. | (Jordão, 2007) |

A mobilização de conservação na viticultura, nomeadamente a mobilização mínima da entrelinha de vinha, recorre à utilização de alfaia como a grade de discos ou o escarificador, que não degradem a estrutura do solo (Jordão, 2007). Neste tipo de cultura, a mobilização mínima e a não mobilização das entrelinhas de vinha são efetuadas de forma alternada (efeito “zebra”) (Jordão, 2007). Estes dois tipos de mobilização constituem duas opções para proteger o solo da degradação provocada pela erosão. Outra opção é o enrelvamento (coberto herbáceo) da entrelinha que, para além de proteger o solo da erosão, contribui para a redução da utilização de herbicidas e para melhoria da estrutura do solo (OILB, 1999). O enrelvamento (vegetação espontânea ou semeado) é obrigatório durante o período de outono-inverno e é uma alternativa à mobilização do solo (OILB, 1999). No entanto, o coberto herbáceo da entrelinha não mobilizada deve ser controlado ao longo do ciclo, com recurso a uma alfaia do tipo corta-mato. O uso desta técnica permite manter a entrelinha livre de infestantes durante o período primavera-verão (Cavaco *et al.*, 2005). De forma a diminuir o risco de lixiviação, não deverão ser efetuadas mobilizações no solo durante o período outono-primavera

No que diz respeito à fertilização na viticultura, deve reduzir-se ao mínimo a aplicação de fertilizantes no solo e proceder a uma nutrição adequada, corrigindo

carências e evitando excessos, e que simultaneamente assegure a preservação da qualidade do ambiente. Na cultura da vinha e por forma a conservar a fertilidade do solo deve manter-se um nível ótimo de matéria orgânica, não inferior a 1% (OILB, 1999). Em produção integrada, deve privilegiar-se o uso de fertilizantes orgânicos e só é permitida a aplicação de fertilizantes isentos ou com teores muito baixos de metais pesados (OILB, 1999). Não é igualmente permitida, a utilização de adubos e estrumes contaminados com substâncias tóxicas, como metais pesados ou patogénicos (OILB, 1999). Nas vinhas é ainda proibida a aplicação de lamas de depuração de Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) (Cavaco *et al.*, 2005). No que diz respeito à aplicação de azoto no solo, os viticultores devem ter especial atenção à gestão deste nutriente, por forma a reduzir e a evitar as suas perdas, sendo recomendada uma aplicação máxima de 5 kg de azoto por hectare, ano (OILB, 1999). No que diz respeito à quantidade de adubação de K e P, esta não deve exceder em 10 % os valores obtidos pelas análises efetuadas ao solo e à planta (OILB, 1999).

Em proteção integrada é fundamental conhecer quais os problemas que afetam a viticultura e os riscos associados à sua presença, e por outro lado, quais os meios de luta mais adequados para os combater. No que diz respeito, à qualidade e segurança fitossanitária na viticultura, a estratégia passa pela aplicação de medidas indiretas (culturais e genéticas) que funcionam essencialmente como medidas preventivas e, só mesmo quando necessário, é que se devem aplicar os meios diretos (biológicos, biotécnicos e químicos) (Pereira, 2003). Estes últimos podem ser aplicados de forma preventiva (antes da infeção) ou curativa (com a infeção já estabelecida) (Pereira, 2003). Como já referido, a luta química, pelo uso de produtos fitofarmacêuticos, deve ser utilizada sempre como último recurso e é aplicada depois de atingido o nível económico de ataque (Pereira, 2003). Deste modo, é importante determinar a intensidade do ataque ou o risco de prejuízos para cada praga ou doença. Isto é, deve-se determinar a intensidade de ataque a partir da qual se devem aplicar medidas limitativas ou de combate – nível económico de ataque (Amaro, 2003b). Posteriormente, e com base neste nível e em avisos oficiais da ocorrência dos riscos de ataque, é tomada a decisão do modo como o tratamento irá ser realizado. No entanto, sendo a cultura da vinha frequentemente fustigada por uma diversidade de problemas fitossanitários, esta é altamente dependente da aplicação de pesticidas, e por isso, é necessário recorrer com frequência aos meios diretos de luta, sobretudo à luta química. Quando é necessário recorrer à utilização de pesticidas, deve-se ter em conta a eficácia, a persistência, o custo e os efeitos secundários, para que se possa otimizar a produção sem consequências para o ambiente (Amaro, 2003b). Em

Portugal e com o objetivo em alcançar um uso mais sustentável dos pesticidas, são aplicados critérios na seleção destes produtos químicos na proteção integrada. Deste modo, só deverão ser utilizados produtos com homologação e autorização de venda atribuídas pela Direção Geral de Proteção de Culturas (DGPC) (que pode ser consultada em: *Guia dos Produtos Fitofarmacêuticos – Lista com venda autorizada*), e com rótulo em português. Outra recomendação importante que contribui para uma utilização equilibrada dos pesticidas é que a aplicação destes produtos deve ser efetuada por técnicos com formação, que cumpram as normas de aplicação, de proteção individual e da utilização do equipamento (Cunha *et al.*, 2005).

1.4 Legislação atual e seu papel na proteção dos recursos aquáticos

A poluição das massas de água em consequência da entrada de agroquímicos, via poluição difusa, pode representar uma ameaça para os sistemas aquáticos e para os recursos de água potável (e.g. Tiryaki e Temur 2010; Reichenberger *et al.* 2007; Rabiet *et al.*, 2010). Perante esta problemática, e com o objetivo de salvaguardar e preservar a qualidade dos recursos hídricos, foram elaboradas e implementadas várias Diretivas ao nível da União Europeia que visam a proteção, gestão e prevenção dos riscos para o ambiente aquático, e sobretudo para a saúde humana. Neste contexto, em Portugal encontram-se vigentes Decretos-Lei que resultaram da transposição das Diretivas Europeias, referentes à proteção dos recursos hídricos (Tabela 2).

No que diz respeito à colocação de produtos fitofarmacêuticos no mercado, em Portugal encontra-se vigente o Regulamento (CE) nº 1107/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de outubro de 2009, que tem como principal objetivo garantir a proteção da saúde humana e animal e do ambiente, preservando simultaneamente a competitividade da agricultura da União. Existe ainda o Decreto-Lei nº 26/2013, de 19 de fevereiro de 2013, que regula as atividades de distribuição, venda e aplicação de produtos fitofarmacêuticos para uso profissional e de adjuvantes de produtos fitofarmacêuticos. Este Decreto-Lei define os procedimentos de monitorização da utilização dos produtos fitofarmacêuticos, transpondo a Diretiva n.º 2009/128/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro, que estabelece um quadro de ação a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas.

Tabela 2 - Legislação vigente referente à proteção dos recursos hídricos

| Diploma legal | Objeto |
|-------------------------|--|
| Lei nº 58/2005 | A Lei da Água, transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro, e estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas. |
| Decreto-Lei nº 306/2007 | Estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, procedendo à revisão do Decreto -Lei n.º 243/2001, de 5 de setembro, que transpõe para o ordenamento jurídico interno a Diretiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de novembro. Este Decreto tem como objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilização tendencialmente universal de água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição. |
| Decreto-Lei nº 236/98 | Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos (águas para consumo humano, água para suporte da vida aquícola, águas balneares, águas de rega). |
| Decreto-Lei nº 208/2008 | Estabelece o regime de proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de dezembro. |
| Decreto-Lei nº 103/2010 | Estabelece as normas de qualidade ambiental para as substâncias prioritárias e para outros poluentes, tendo em vista assegurar a redução gradual da poluição provocada por substâncias prioritárias e alcançar o bom estado das águas superficiais. Este Decreto-Lei transpõe para ordem jurídica interna a Diretiva 2008/105/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro, relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água. |
| Decreto-Lei nº 235/97 | Transpõe para o direito interno a Diretiva n.º 91/676/CEE, de 12 de dezembro, relativa à proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. O presente Decreto-Lei tem como objetivo a redução da poluição das águas causada ou induzida por nitratos de origem agrícola, bem como impedir a propagação desta poluição. |
| Decreto-Lei nº 83/2011 | Estabelece especificações técnicas para a análise e monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores do estado das massas de água superficiais e subterrâneas. Este Decreto-Lei transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2009/90/CE, da Comissão, de 31 de julho. |

OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este estudo teve como principal objetivo estudar o transporte e exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas associados às escorrências superficiais, numa área vitícola, e compreender o seu contributo para a qualidade das águas superficiais. São objetivos específicos do trabalho:

- caracterizar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas nas escorrências superficiais ao nível da parcela;
- compreender as implicações da mobilização do solo nos processos erosivo e de transporte de agroquímicos;
- caracterizar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas ao nível da bacia.

A presente dissertação encontra-se dividida em três capítulos. O primeiro capítulo aborda a problemática da poluição difusa de origem agrícola e os principais processos de transporte de agroquímicos, a importância da cultura da vinha e o uso de produtos fitofarmacêuticos, as implicações da produção integrada na sustentabilidade ambiental e por fim faz uma compilação da legislação vigente e seu papel na proteção dos recursos aquáticos. O capítulo II foi escrito em formato de artigo científico, e contempla uma breve introdução de contextualização, descrição da área de estudo, os materiais e métodos utilizados, os resultados obtidos, a discussão e conclusões obtidas. No último capítulo são apresentadas as considerações finais do trabalho realizado.

1.5 Referências bibliográficas

Alletto, L.; Coquet, Y.; Benoit, P.; Heddadj, D.; Barriuso, E. - Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**. 30 (2010) 367–400. doi: 10.1051/agro/2009018.

Amaro, P. – **Colóquio da proteção integrada da Vinha. Projeto Agro 12 e Projeto Agro 13**. Em Pedro Amaro (Ed.). Évora (2003).

Amaro, P. - **A protecção integrada** ISA/Press, (2003b).

Bach, M.; Huber, A.; Frede, H. - Modeling pesticide losses from diffuse sources in Germany. **Water science and technology**. 44:7 (2001) 189–96.

Batista, S.; Silva, E.; Galhardo, S.; Viana, P.; Cerejeira, M. - Evaluation of Pesticide Contamination of Ground Water in Two Agricultural Areas of Portugal. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. 82:8-9 (2002) 601–609. doi: 10.1080/03067310290009488.

Bereswill, R.; Golla, B.; Streloke, M.; Schulz, R. - Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 146:1 (2012) 81–92. doi: 10.1016/j.agee.2011.10.010.

Bermúdez-Couso, A.; Arias-Estévez, M.; Nóvoa-Muñoz, J.; López-Periago, E.; Soto-González, B.; Simal-Gándara, J. - Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. **Water Research**. 41:19 (2007) 4515–25. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.029.

Capel, P.; Larson, S.; Winterstein, T. - The behaviour of 39 pesticides in surface waters as a function of scale. **Hydrological Processes**. 15:7 (2001) 1251–1269. doi: 10.1002/hyp.212.

Cavaco, M.; Calouro, F.; Clímaco, P. - **Produção integrada da Cultura da vinha**. MADRP/DGPC. Oeiras.

CCE - **Towards a thematic strategy on the sustainable use of pesticides**. Bruxelas. (2002)

Cerejeira, M.; Viana, P.; Batista, S.; Pereira, T.; Silva, E.; Valério, M.; Silva, A.; Ferreira, M.; Silva-Fernandes, A. - Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**. 37:5 (2003) 1055–63.

Cerqueira, M.; Vieira, F.; Ferreira, R.; Silva, J. - The water quality of the Cértima River basin (Central Portugal). **Environmental Monitoring and Assessment**. 111:1-3 (2005) 297–306. doi: 10.1007/s10661-005-8224-3.

Charbonnau, R.; Kondolf, M. - Land use change in California, USA: Nonpoint source water quality impacts. **Environmental Management**. 17:4 (1993) 453–460.

Columé, A.; Cárdenas, S.; Gallego, M., Valcárcel, M. - Evaluation of an automated solid-phase extraction system for the enrichment of organochlorine pesticides from waters. **Talanta**. 54:5 (2001) 943–51.

Cunha, M.; Amaro, R.; Oliveira, A.; Casau, F. - **Tecnologias limpas em agro-pecuária**. Sociedade Portuguesa de Inovação (SPI) (2005).

Decreto-Lei nº 26/2013, de 19 de fevereiro, regula as atividades de distribuição, venda e aplicação de produtos fito farmacêuticos.

Lei nº 58/2005, de 29 de dezembro, que aprova a Lei da Água, estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas.

Decreto-Lei nº 83/2011, de 20 de junho, estabelece especificações técnicas para a análise e monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores do estado das massas de água superficiais e subterrâneas.

Decreto-Lei nº 103/2010, de 24 de setembro, estabelece as normas de qualidade ambiental para as substâncias prioritárias e para outros poluentes.

Decreto-Lei nº 208/2008, de 28 de outubro, estabelece o regime de protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração.

Decreto-Lei nº 235/97, de 3 de setembro, transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 91/676/CEE, do Conselho, de 12 de dezembro de 1991.

Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático.

Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano.

Dever, J.; Baldi, S. - **EU-27 Wine Annual Report and Statistics**. USDA Foreign Agricultural Service. (2012). Disponível em: WWW:<URL: http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Wine%20Annual_Rome_EU-27_3-1-2012.pdf>. [Consult. 10 dez. 2012].

Diretiva n.º 2009/128/CE, de 21 de outubro, estabelece um quadro de ação a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas.

EUROSTAT - **Agriculture, fishery and forestry statistics**. European Comission. Eurostat. European Communities, Luxembourg (2012) .

Ferreira, R.; Cerqueira, M.; Melo, M.; Figueiredo, D.; Keizer, J. - Spatial patterns of surface water quality in the Cértima River basin, central Portugal. **Journal of Environmental Monitoring**. 12:1 (2010) 189–99. doi: 10.1039/b914409a.

Geyikçi, F. - Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water, **Pesticides in the Modern World – Risks and Benefits**, Margarita Stoytcheva (Ed) (2011). Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-risks-andbenefits/pesticides-and-their-movement-surface-water-and-ground-water>.

Hapeman, C.; McConnell, L.; Rice, C.; Sadeghi, A.; Schmidt W.; McCarty, G.; Starr, J.; Rice, P.; Angier, J.; Harman-Fetcho, J. - Current United States Department of Agriculture - Agricultural Research Service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**. 59:6-7 (2003) 681–690. doi: 10.1002/ps.720.

Hildebrandt, A.; Guillamón, M.; Lacorte, S.; Tauler, R.; Barceló, D. - Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**. 42:13 (2008) 3315–26. doi: 10.1016/j.watres.2008.04.009.

Holland, J. - The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 103:1 (2004) 1–25. doi: 10.1016/j.agee.2003.12.018.

Holvoet, K.; Seuntjens, P.; Vanrolleghem, P. - Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**. 209:1 (2007) 53–64. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2007.07.030.

Huber, A.; Bach, M.; Frede, H. - Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. (2000) 191–204. doi: 10.1016/S0167-8809(00)00145-6.

INE - **Recenseamento Agrícola 2009 - Análise dos principais resultados**. Instituto Nacional de Estatística. Portugal. (2011).

Jordão, A. - **Gestão solo na vinha**. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Direção Regional de Agricultura e Pescas. (2007).

Kerle, E.; Jenkins, J.; Vogue, P. - **Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection**. Oregon State University (2007).

Konstantinou, I.; Hela, D.; Albanis, T. - The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution**. 141:3 (2006) 555–70. doi: 10.1016/j.envpol.2005.07.024.

Lewan, E.; Kreuger, J.; Jarvis, N. - Implications of precipitation patterns and antecedent soil water content for leaching of pesticides from arable land. **Agricultural Water Management**. 96:11 (2009) 1633–1640. doi: 10.1016/j.agwat.2009.06.006.

MADRP (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas) - **State of Plant Genetic Resources for Food and Agriculture in Portugal**. Oeiras, Portugal (2008).

MAMAOT (Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território) - **Guia dos Produtos Fitofarmacêuticos. Lista dos produtos com venda autorizada..** Lisboa, Portugal. (2012).

Nabais, C.; Barrico, M.; Freitas, H.; Prasad, M. - Chapter 9 - Agriculture-induced contamination of surface and groundwater in Portugal. **Developments in Environmental Science** (2009). doi: 10.1016/S1474-8177(07)05009-7.

Ng, H.; Cleggb, S. - Atrazine and metolachlor losses in runoff events from an agricultural watershed: the importance of runoff components. **The Science of the Total Environment**. 193 (1997) 215–228.

OECD - **Environmental Performance of Agriculture in OECD Countries Since 1990**. Paris, France. (2008). Disponível em WWW:<URL:www.oecd.org/tad/env/indicators>.

OILB (Organização Internacional para o Controlo Biológico e Integrado de Animais e Plantas) - **Directiva técnica OILB III 1999, 2ª edição**. (1999) Disponível em WWW:<URL:http://www.iobcwprs.org/ip_ipm/IOBC_Guideline_Grapes_1999_PORTUGES.pdf>.

OMAIA (Observatório dos Mercados Agrícolas e das Importações Agro-Alimentares)- **Balança de pagamentos do sector vitivinícola entre 2000 e 2009**. (2011).

Pereira, A. - **Colóquio da proteção Integrada da Vinha. Projeto Agro 12 e Projeto Agro 13**. Em Pedro Amaro (Ed.). Évora (2003).

Pirra, A. – **Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro**. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2005. Tese de Doutoramento.

Rabiet, M.; Margoum, C.; Gouy, V.; Carlier, N.; Coquery, M. - Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment-effect of sampling frequency. **Environmental Pollution**. 158:3 (2010) 737–48. doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.014.

Ramos, M.; Martínez-Casasnovas, J. - Nutrient losses from a vineyard soil in Northeastern Spain caused by an extraordinary rainfall event. **Catena**. 55:1 (2004) 79–90. doi: 10.1016/S0341-8162(03)00074-2.

Ramos, M.; Martínez-Casasnovas, J. - Nutrient losses by runoff in vineyards of the Mediterranean Alt Penedès region (NE Spain). **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 113:1-4 (2006) 356–363. doi: 10.1016/j.agee.2005.10.009.

Reichenberger, S.; Bach, M.; Skitschak, A.; Frede, H. - Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. **The Science of the Total Environment**. 384:1-3 (2007) 1–35. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.046.

Regulamento (CE) nº1107/2009, de 21 de outubro, relativo à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado.

Riise, G.; Lundekvam, H.; Wu, Q.; Haugen, L.; Mulder, J. - Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway--runoff through surface and drainage water. **Environmental Geochemistry and Health**. 26:2-3 (2004) 269–76.

Ritter, W.; Shirmohammadi, A. - **Agricultural nonpoint source pollution - watershed management and Hydrology**. Lewis Publishers (2001).

Rodríguez-Blanco, M.; Taboada-Castro, M.; Taboada-Castro, M. - Sediment and phosphorus loss in runoff from an agroforestry catchment, NW Spain. **Land Degradation & Development**. 21:2 (2010) 161–170. doi: 10.1002/ldr.942.

Titli, A.; Boller, E.; Gendrier, J. – Integrated production. Principles and technical guidelines. (1993)

Schreck, E.; Gontier, L.; Dumat, C.; Geret, F. - Ecological and physiological effects of soil management practices on earthworm communities in French vineyards. **European Journal of Soil Biology**. 52: (2012) 8–15. doi: 10.1016/j.ejsobi.2012.05.002.

Schwarzenbach, R.; Gschwend, P.; Imboden, D. - **Environmental organic chemistry**. (2003). John Wiley & Sons. Disponível em:WWW:<URL:http://www.google.pt/books?id=77ShpUHTZCYC&printsec=frontcover&hl=pt-PT>. [Consult. 15 fev. 2013].

Shipitalo, M.; Dick, W.; Edwards, W. - Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. **Soil and Tillage Research**. 53:3-4 (2000) 167–183. doi: 10.1016/S0167-1987(99)00104-X.

Stenemo, F. - **Vulnerability Assessments of Pesticide Leaching to Groundwater**. (2007). Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences. Doctoral thesis.

Syngenta - **Problemas da cultura da vinha**. [Consult. 11 jan. 2013] Disponível em WWW:<URL:http://www.syngenta.com/>.

Tiryaki, O.; Temur, C. - The fate of pesticides in the environment. **Journal of Biological Environmental Sciences**. (2010) 29–38.

Ulrich, U.; Dietrich, A.; Fohrer, N. - Herbicide transport via surface runoff during intermittent artificial rainfall: A laboratory plot scale study. **Catena**. 101. (2013) 38–49. doi: 10.1016/j.catena.2012.09.010.

Van der Werf, H. - Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 60 (1996) 81–96.

CAPÍTULO II

ARTIGO

2.1 Resumo

A agricultura representa uma das principais fontes de poluição difusa para os sistemas aquáticos. Em particular, a produção vitícola está dependente do uso de uma grande variedade de produtos fitofarmacêuticos e fertilizantes que, através de vários processos de transporte, podem atingir os sistemas aquáticos adjacentes, comprometendo o seu estado químico e ecológico. Neste contexto, o presente trabalho estudou a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas associados às escorrências superficiais, numa área vitícola, por forma a compreender o seu contributo para a qualidade das massas de água adjacentes. Compreender a contribuição da mobilização dos solos no processo de transporte de sedimentos e agroquímicos, foi ainda um objetivo deste trabalho. A monitorização ocorreu ao nível da parcela (em entrelinhas de vinha mobilizadas e não mobilizadas) e ao nível da bacia (no principal curso de água da área de estudo - Ribeira São Lourenço, Anadia). O período de estudo decorreu entre junho de 2012 e junho de 2013. Para além do registo em campo dos principais parâmetros hidrológicos, procedeu-se à recolha de escorrências superficiais nas parcelas, assim como de amostras de água superficial na Ribeira, para análise e quantificação de sedimentos, de nutrientes (azoto total, fósforo total e azoto sob a forma de nitrato) e de quinze pesticidas (selecionados com base nas práticas agrícolas locais). Os resultados obtidos no presente estudo evidenciaram que o uso de agroquímicos na viticultura, nomeadamente o uso de fertilizantes e fungicidas, constitui uma fonte de poluição difusa para o curso de água adjacente. Este estudo mostrou ainda a perda significativa de sedimentos que ocorre neste tipo de cultura, visivelmente exposta à erosão. No que diz respeito à exportação de poluentes, o presente trabalho mostrou que as escorrências superficiais podem ser uma importante via de transporte destes para os sistemas aquáticos adjacentes. De um modo geral, o presente estudo revelou ainda não existirem diferenças consideráveis, no que respeita ao transporte e exportação de sedimentos e nutrientes entre parcelas mobilizadas e parcelas não mobilizadas. Contudo, no que respeita aos pesticidas, verificou-se uma maior exportação nas parcelas mobilizadas. Os resultados obtidos neste trabalho vêm alertar para a necessidade da adoção de práticas agrícolas mais sustentáveis, por forma a reduzir o impacto da viticultura nos ecossistemas aquáticos limítrofes.

Palavras-chave: Poluição agrícola difusa, vinhas, sedimentos, nutrientes, pesticidas, escorrências superficiais, mobilização do solo, qualidade das massas de água.

2.2 Introdução

A poluição difusa constitui atualmente um crescente e generalizado problema ambiental (Bach *et al.*, 2001). A agricultura, através do uso de agroquímicos, nomeadamente fertilizantes e pesticidas, assume-se como uma das principais fontes de poluição difusa, contribuindo para a degradação do ambiente, particularmente dos sistemas aquáticos (Charbonneau e Kondolf, 1993).

De um modo geral, os agroquímicos, quando aplicados no ambiente, distribuem-se pelo ar, solo e água, de acordo com as suas propriedades físico-químicas e as características do meio (Kerle *et al.*, 2007; Rabiet *et al.*, 2010; Hapeman *et al.*, 2003). Após a sua aplicação, estes compostos estão sujeitos a vários processos físicos, químicos e biológicos que determinam o seu transporte e transformação (Schwarzenbach *et al.*, 2003). A transferência dos agroquímicos a partir do solo para os sistemas aquáticos pode ocorrer por diversos processos como as escorrências superficiais, onde muitas vezes os agroquímicos estão adsorvidos ao solo erodido; por fluxos sub-superficiais; ou ainda por lixiviação e escorrências subterrâneas (e.g van der Werf, 1996; Tiryaki e Temur, 2010; Reichenberger *et al.*, 2007; Nga e Cleggb, 1997; Holvoet, *et al.*, 2007). Pode ainda ocorrer a transferência a partir da atmosfera para as massas de água por deposição húmida ou seca, após volatilização (Tiryaki e Temur, 2010). Segundo Bach *et al.* (2001) são as escorrências superficiais que mais contribuem para a entrada de agroquímicos para as massas de água, via poluição difusa.

No que respeita ao transporte de agroquímicos pelas escorrências superficiais, este pode ser influenciado por diversos fatores, como o clima (e.g Geyikçi, 2011; Ritter e Shirmohammadi, 2001; Capel *et al.*, 2001), a topografia e as propriedades do solo (Ritter e Shirmohammadi, 2001; Columé *et al.*, 2001). Outro fator que influencia este tipo de transporte são as práticas agrícolas (e.g Alletto *et al.*, 2010; Shipitalo *et al.*, 2000; Holland, 2004). As propriedades físico-químicas dos agroquímicos são igualmente importantes, tais como: *Half Dissipation Time* - DT_{50} (Kerle *et al.*, 2007); coeficiente de adsorção - K_{oc} (Ulrich *et al.*, 2013); pressão de vapor (Capel *et al.*, 2001), constante de Henry (Kerle *et al.*, 2007), e a solubilidade na água (Ritter e Shirmohammadi, 2001).

A União Europeia assume-se como líder mundial no setor vitícola, uma vez que é a maior região do mundo na produção de vinho, com quase metade da área total vitícola a nível mundial, e com cerca de 60% de produção (Eurostat, 2012; Dever e Baldi, 2012). Em Portugal, a viticultura ocupa cerca de 6,9% da superfície agrícola útil

portuguesa (cerca de 240 mil hectares), e representa 13% do valor total da produção agrícola (OMAIA, 2011). Em termos económicos, o vinho representa uma das atividades mais importantes do setor agroalimentar (15%), seguido das frutas (11%), vegetais frescos (6%) e azeite (2%) (MADRP, 2008). Portugal, em particular, é considerado o quinto maior produtor de vinho na União Europeia e o décimo a nível mundial (OMAIA, 2011). Por estas razões, o setor vitivinícola é um dos poucos setores agrícolas com vantagens competitivas a nível internacional e, por isso, tem uma importância incontestável na economia portuguesa.

No entanto, o setor da viticultura é frequentemente fustigado pelo aparecimento de diversos problemas fitossanitários sendo, por isso, altamente dependente do uso de produtos fitofarmacêuticos, usados com o intuito de prevenir, controlar ou eliminar as diversas pragas, doenças e infestantes (Azevedo, 2012). Deste modo, é de clara importância perceber as implicações da viticultura no ambiente envolvente e qual o contributo dos processos de transporte de agroquímicos, nomeadamente as escorrências superficiais, para a contaminação dos sistemas aquáticos limítrofes. De facto, estudos realizados em bacias vitícolas mostraram a presença de agroquímico nos sistemas aquáticos (e.g. Rabiet *et al.*, 2010; Bermúdez-Couso *et al.*, 2007; Hildebrandt *et al.*, 2008; Bereswill *et al.*, 2012).

Com o objetivo de contribuir para uma agricultura mais sustentável, a produção integrada fornece orientações aos viticultores para que estes obtenham simultaneamente a produção pretendida minimizando os impactos negativos no ambiente. Particularmente a viticultura, é uma das culturas que apresenta maior erosão dos solos e esta pode aumentar pela aplicação de determinadas práticas agrícolas, como a mobilização mecânica do solo (INE, 2011; Ramos e Martínez-Casasnovas, 2004). Deste modo, e no contexto da produção integrada, a mobilização de conservação (i.e. mobilização reduzida ou ausência de mobilização), utilizada na viticultura, apresenta benefícios ambientais importantes, mas também benefícios económicos para o agricultor. Para além disso, este tipo de mobilização constitui um meio direto de luta mecânica contra infestantes e atua também como medida preventiva, no combate a patogénicos, pragas e infestantes (Amaro, 2003b). No que diz respeito, à qualidade e segurança fitossanitária na viticultura, a estratégia de proteção integrada passa pela aplicação de medidas indiretas (culturais e genéticas) que funcionam essencialmente como medidas preventivas e, só mesmo, quando necessário, é que se devem aplicar os meios diretos (biológicos, biotécnicos e químicos) (Pereira, 2003). Em Portugal, e com o objetivo de alcançar um uso mais sustentável dos pesticidas, só deverão ser utilizados produtos com homologação e

autorização de venda atribuídas pela Direção Geral de Proteção de Culturas (DGPC) (que pode ser consultada em: *Guia dos Produtos Fitofarmacêuticos – Lista com venda autorizada*), e com rótulo em português.

Neste contexto, o principal objetivo do presente trabalho foi estudar o transporte e exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas associados às escorrências superficiais, numa área vitícola, e compreender o seu contributo para a qualidade das águas superficiais. Foram objetivos específicos deste trabalho: (1) caracterizar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas nas escorrências superficiais ao nível da parcela; (2) compreender as implicações da mobilização do solo nos processos erosivo e de transporte de agroquímicos; (3) caracterizar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas ao nível da bacia.

2.3 Área de estudo

A área de estudo, localizada na região centro de Portugal Continental, é uma sub-bacia da bacia hidrográfica do Rio Cértima (Figura 3), que por sua vez pertence à bacia hidrográfica do Rio Vouga.

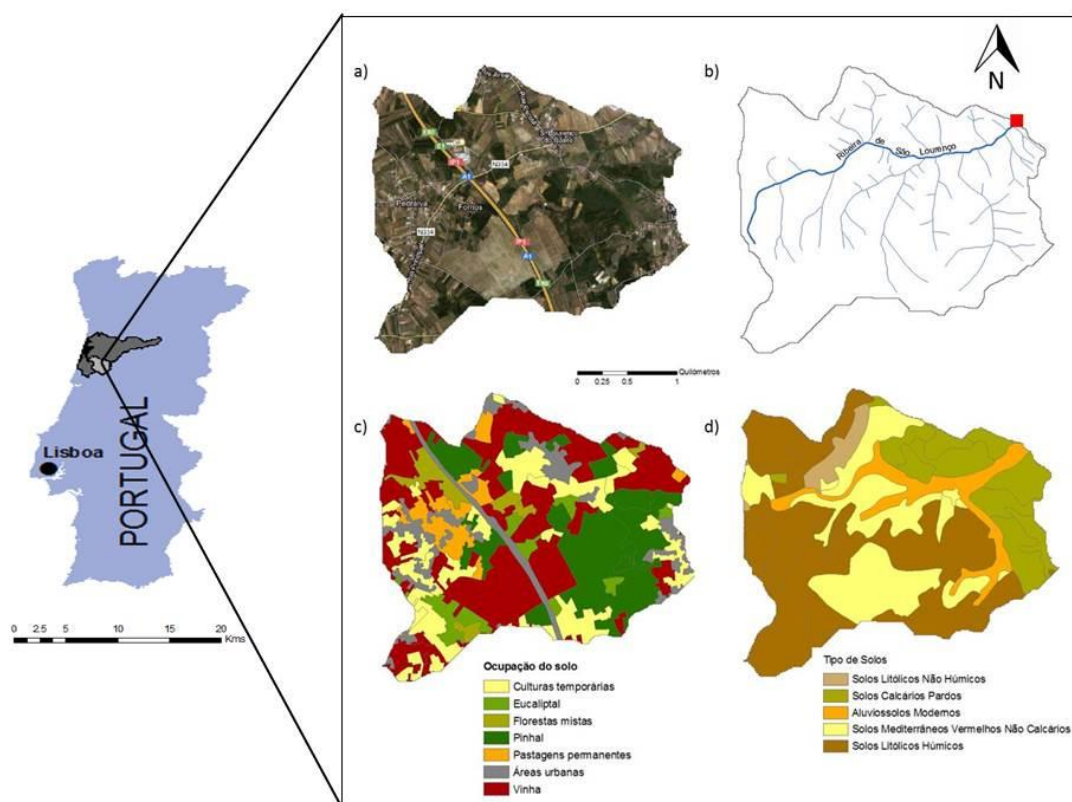


Figura 3 - Localização da bacia S. Lourenço. a) fotografia aérea da bacia ; b) linhas de água na bacia; c) ocupação do solo na bacia; d) tipo de solo na bacia; ■ localização da estação hidrométrica.

O principal curso de água da bacia São Lourenço corresponde à Ribeira São Lourenço. A área drenada pela bacia é de aproximadamente 6,203 km². No que diz respeito ao tipo de solo, a bacia é constituída principalmente por solos litólicos húmicos (46%), seguido de solos mediterrâneos vermelhos não calcários (23%), solos calcários pardos (18%), aluviossolos modernos (9%) e solos litólicos não húmicos (3%). No que respeita à textura os solos são constituídos principalmente por areia (49%) e argila (43%) (Tabela 3). O clima é Mediterrâneo com forte influência do Oceano Atlântico, sendo os verões secos e quentes, devido ao anticiclone dos Açores e os invernos amenos e húmidos, com eventos intensos de precipitação, devido à passagem de depressões e superfícies frontais com origem atlântica (Cerqueira *et al.*, 2005). A precipitação anual média varia entre os 1000 e os 1500 mm, sendo que mais de 70 % da precipitação total anual ocorre entre os meses de outubro a abril (Ferreira, 2007). Quanto à ocupação do solo, destacam-se a área florestal que ocupa 32% e a atividade agrícola com uma ocupação de 45%, dos quais 35% são ocupados por vinhas.

Tabela 3 - Características do solo referentes à bacia São Lourenço.

| Características do solo | Valor |
|--|-------|
| Densidade aparente do solo (g cm ⁻³) | 1,4 |
| Argila (%) | 43,0 |
| Limo (%) | 8,0 |
| Areia (%) | 49,0 |
| Matéria orgânica (%) | 7,6 |
| Pedras (%) | 22,0 |

2.4 Materiais e métodos

2.4.1 Instrumentação da área de estudo

Com o objetivo de estudar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas em áreas vitícolas, foi instrumentada uma área de vinha junto à Ribeira S. Lourenço (40°26'N e 8°29'O), situada na localidade de Mogofores, município de Anadia (Figura 3). Nesta área vitícola foram definidas 6 parcelas (P1 a P6) para a avaliação da quantidade e qualidade das escorrências superficiais, estando 3 destas parcelas instaladas em entrelinhas de vinha mobilizadas (P1, P3 e P5) e outras 3 em entrelinhas não mobilizadas (P2, P4 e P6) (Figura 4). A área de drenagem das

parcelas instrumentadas foi a seguinte: P1=101,7 m²; P2=96,84 m²; P3=122,04 m²; P4=81,9 m²; P5=79,92 m² e P6=77,94 m².

Em termos de práticas agrícolas locais, e considerando que a área de estudo segue a produção integrada, nas entrelinhas de vinha mobilizadas é efetuada a mobilização mínima recorrendo a um escarificador com 5 a 7 bicos, que rasga o solo até cerca de 10-20 cm de profundidade, sem que seja revirado (Figura 5). Esta mobilização é efetuada de forma alternada entre as entrelinhas de vinha, sendo que numa entrelinha é efetuada a mobilização e na seguinte não. No que diz respeito à fertilização do solo, esta pode ser efetuada recorrendo a um adubador com subsolador que incorpora o estrume ou adubo em forma de grânulos sem revirar o solo, ou, no caso de fertilizantes foliares, a aplicação é efetuada recorrendo a dispersores. Os pesticidas são igualmente aplicados com dispersor.

Em cada parcela foi instalado um sistema de recolha, de quantificação e armazenamento de escoamentos superficiais (Figura 6). Este sistema é composto por uma grelha coletora colocada ao nível do solo que permite a recolha da escoência (6a), a qual é canalizada por um tubo plástico até um balde basculante equipado com um *datalogger* (EL-usb - 5. Event data logger), que permite efetuar o registo do volume escoado ao longo do tempo (6b), e por fim culmina em dois tanques de 80L (6c), que permitem o armazenamento das amostras.

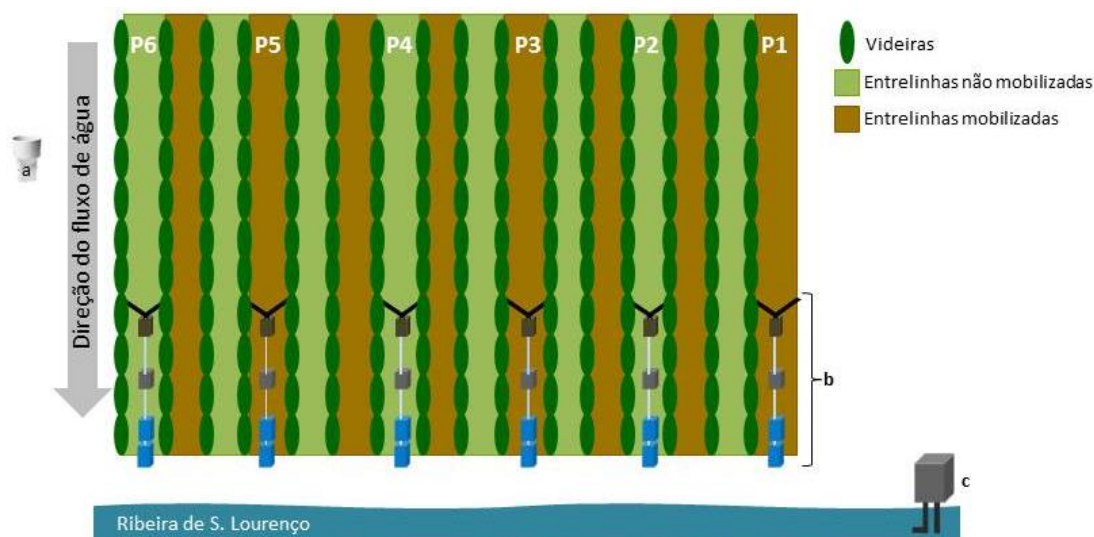


Figura 4 - Esquema representativo da área vitícola instrumentada. a) pluviómetros; b) sistema de recolha de escoências superficiais; c) amostrador automático com sensor de nível.



Figura 5 - Exemplo de entrelinha de vinha a) não mobilizada e b) mobilizada.

No curso de água junto à área vitícola instrumentada – Ribeira S. Lourenço, efetuaram-se recolhas de amostras a partir de um amostrador automático (ISCO-3700 sampler; 24 garrafas de 1L) equipado com um *datalogger* (Figura 7), permitindo a recolha e o registo de amostras durante os eventos de precipitação em diferentes patamares de caudal. A instalação de pluviómetros automáticos, com *dataloggers* acoplados, permitiu o registo contínuo da quantidade e intensidade de precipitação, com uma resolução de 0,2 mm. Foram ainda instalados pluviómetros manuais.



Figura 6 - Sistema de recolha, quantificação e armazenamento de escoamentos superficiais instalado nas entrelinhas de vinha.



Figura 7 - Amostrador automático com *datalogger*.

2.4.2 Monitorização

O período de monitorização decorreu entre junho de 2012 e junho de 2013. A monitorização consistiu na recolha das amostras de escoamentos superficiais armazenadas nos tanques das entrelinhas de vinha instrumentada e na recolha das amostras correspondentes aos eventos de precipitação captadas pelo amostrador automático na Ribeira S. Lourenço. Em períodos de aplicação de agroquímicos e ausência de eventos de precipitação, foram ainda recolhidas amostras de água da Ribeira de forma manual. As amostras para análise de pesticidas e de nutrientes foram recolhidas em garrafas com a capacidade de 0,5 L de vidro e de polietileno, respetivamente. Procedeu-se ainda à recolha de 1,5 L de amostra de água em garrafa de polietileno para análise de sólidos suspensos totais (SST). Após o processo de recolha, as amostras de água foram acondicionadas em arcas térmicas e transportadas para o laboratório, onde foram armazenadas no frio para posterior análise de nutrientes (-20°C) e, pesticidas (4°C), e à temperatura ambiente para determinação dos SST ($\pm 20^{\circ}\text{C}$).

Em cada saída de campo foram descarregados os dados armazenados nos *dataloggers* relativos ao sensor de nível, aos baldes basculantes existentes nas entrelinhas de vinha e aos pluviómetros automáticos. Com o objetivo de determinar o caudal instantâneo na Ribeira S. de Lourenço utilizou-se o método de área secção-velocidade. Para isso efetuou-se a divisão da secção transversal do ribeiro em várias secções e foram determinadas a profundidade e a velocidade parcial, em cada secção. Para a obtenção da velocidade utilizou-se um molinete (A.OTT Kempton).

Em cada campanha de monitorização foram também efetuados registos das práticas agrícolas na área vitícola em estudo.

2.4.3 Análises laboratoriais

Os teores de SST foram determinados por gravimetria, de acordo com o método 2540 D- sólidos suspensos totais (SST) definido por APHA (1999). Na determinação dos SST foram utilizados filtros de microfibra de vidro de 47mm de diâmetros e 1,5µm de porosidade. Para amostras com elevada concentração de sólidos em suspensão, os SST foram determinados de acordo com o método 2540 B- sólidos totais (ST), definido por APHA (1999).

A análise de nutrientes (azoto total - NT; fósforo total – PT e azoto sob a forma de nitrato – N-NO₃) foi efetuada por colorimetria, recorrendo a um analisador por injeção em fluxo (FOSS FIAstar 5000 Analyser). Os intervalos das gamas de deteção para cada nutriente analisado foram os seguintes: NT – 0,1-5 mg L⁻¹ N; PT – 0,01-1 mg L⁻¹ e 0,5-5 mg L⁻¹ P-PO₄; e N-NO₃ – 0,005-0,25 mg L⁻¹ e 0,1-5mg L⁻¹ N-NO₃. Os nutrientes NT, PT e N-NO₃ foram determinados de acordo com as normas ISO 15681-1, ISO 11905 e ISO 13395, respetivamente.

Os pesticidas analisados resultaram de um levantamento inicial junto dos principais viticultores localizados na bacia de estudo, permitindo a elaboração de uma lista dos produtos mais utilizados localmente. Deste modo, foram selecionados para análise 15 pesticidas: azoxistrobina, clorpirifos, cimoxanil, dimetomorfe, folpete, flufenoxurão, metalaxil, miclobutanil, penconazol, piraclostrobina, pirimetanil, quinoxifena, tebuconazol, terbutilazina, trifloxistrobina. No anexo I encontra-se a lista dos pesticidas analisados bem como as suas propriedades físico-químicas. A quantificação de pesticidas foi efetuada por extração em fase sólida (SPE) seguida de análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), de acordo com as normas DIN 38407 – F2:1993-02 e EN ISO 10695:20. As análises foram efetuadas num laboratório externo acreditado (DIN EN ISO/IEC 17025) com um limite de quantificação de 0,10 µg L⁻¹.

2.4.4 Tratamento e análise de dados

Para determinação da quantidade de nutrientes, sedimentos e pesticidas exportados foram utilizadas as seguintes equações, ao nível das parcelas (1) e da bacia (2):

$$m_i [g \text{ ha}^{-1}] = \frac{C_i([g \text{ L}^{-1}]) \times V_{esc} [L]}{A_{parcela} [ha]} \quad (1)$$

$$m_i [g \text{ ha}^{-1}] = C_i [g \text{ L}^{-1}] \times Q [mm] \times \frac{1}{10^{-4}} \quad (2)$$

em que, m_i e C_i representam, respetivamente, a massa e a concentração do nutriente, sedimento ou pesticida nas amostras de escorrência, V_{esc} corresponde ao volume de escorrência superficial, $A_{parcela}$ representa a área de cada parcela e Q representa o caudal horário em milímetros registado no curso de água – Ribeira S. Lourenço, no momento da recolha da amostra.

Para a determinação do caudal utilizou-se o método área de secção-velocidade, segundo a seguinte equação (3):

$$Q [m^3 \text{ s}^{-1}] = A [m^2] \times v [m \text{ s}^{-1}] \quad (3)$$

em que A representa a área da secção transversal do curso do ribeiro e v a velocidade dessa secção do ribeiro.

Com o objetivo de obter uma estimativa da exportação total de nutrientes e sedimentos na bacia de São Lourenço, foram analisadas as relações entre os caudais horários e as perdas entre nutrientes e sedimentos medidos, durante o período de estudo. As amostragens automáticas realizadas foram agrupadas em função da sua localização no hidrograma e foram ajustadas três equações. Desta forma foi possível obter diferentes relações para as amostragens situadas nas curvas ascendentes, descendentes, e escoamento basal no hidrograma.

2.4.5 Análise estatística

Com o objetivo de verificar a existência de diferenças significativas entre os parâmetros medidos nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas foi utilizado o teste não paramétrico de Mann-Whitney. De forma a estabelecer relações entre os diferentes parâmetros medidos e determinados nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas foi aplicado o coeficiente de Correlação de Spearman. As análises estatísticas foram efetuadas recorrendo ao programa estatístico Sigmaplot, para um nível de significância inferior a 0,05 ($p < 0,05$).

2.5 Resultados

2.5.1 Exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas nas parcelas

2.5.1.1 Evolução temporal de escoência superficial e da exportação de sedimentos e nutrientes nas parcelas

Na Figura 8 é apresentada a evolução temporal da precipitação e da escoência nos dois tipos de parcelas (mobilizadas vs não mobilizadas). Em geral, a escoência mostrou-se superior nas parcelas mobilizadas. Contudo, para o período de amostragem compreendido entre 15 de março e 12 de abril, verificou-se uma inversão neste padrão, registrando-se maiores volumes de escoência nas parcelas não mobilizadas.

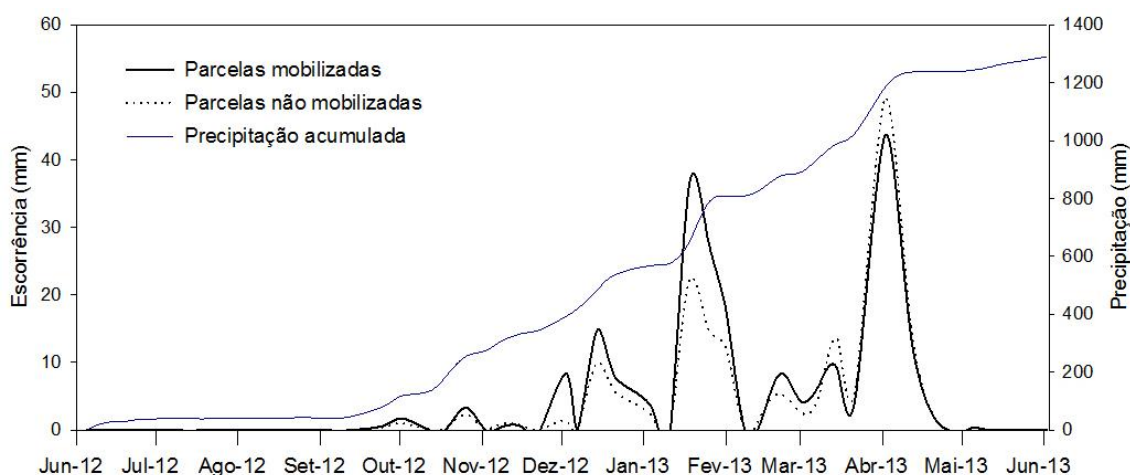


Figura 8 - Evolução temporal da precipitação acumulada e de escoência nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas de vinha.

Na Figura 9 estão representados os volumes de escoência e a exportação de sedimentos e de nutrientes, ao longo do período de amostragem, para os dois tipos de parcelas. Em geral, constatou-se que as maiores exportações de sólidos totais e de nutrientes ocorreram para maiores volumes de escoência. Verificou-se também que o comportamento entre a escoência e a exportação de sólidos totais, assim como entre a escoência e a exportação de nutrientes, foi similar ao longo do período de estudo.

Também, de um modo geral, a evolução temporal da geração de escorrência foi semelhante entre as parcelas mobilizadas e não mobilizadas (Figura 9).

No que diz respeito à exportação de sedimentos, verificou-se que a carga máxima exportada foi de 0,357 ton ha⁻¹ nas parcelas mobilizadas e de 1,035 ton ha⁻¹ nas parcelas não mobilizadas (Figura 9). Esta exportação máxima de sedimentos coincidiu com a ocorrência do maior geração de escorrência, que por sua vez resultou do maior evento de precipitação, ocorrido a 29 de março de 2013.

Relativamente à exportação de PT, observou-se uma carga máxima de 281,74 g ha⁻¹ nas parcelas não mobilizadas e de 73,89 g ha⁻¹ nas mobilizadas. Por sua vez, a quantidade máxima de NT exportada nas parcelas não mobilizadas e mobilizadas foi de 1042,35 g ha⁻¹ e de 369,81 g ha⁻¹, respetivamente. A exportação de PT e de NT, à semelhança dos sedimentos, apresentou valores máximos aquando a ocorrência da maior geração de escorrência. Exceção a este comportamento foi observada para o N-NO₃, o qual, comparativamente com PT e NT, apresentou uma maior variabilidade ao longo do período de estudo.

De um modo geral, o comportamento referente às exportações de sedimentos e nutrientes foi semelhante entre parcelas mobilizadas e não mobilizadas.

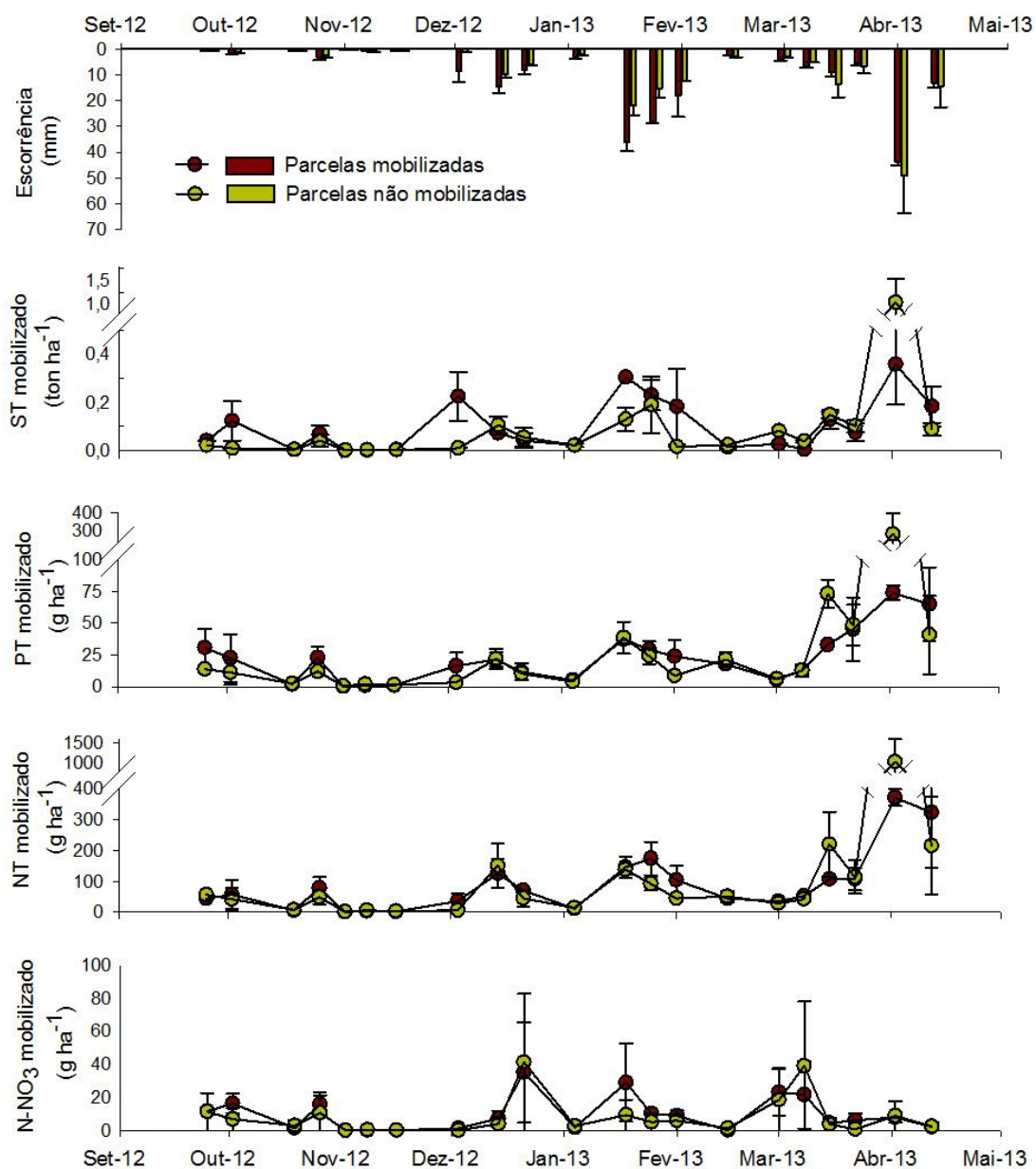


Figura 9 - Evolução temporal da escorrência e exportação de nutrientes (N-NO₃, NT, PT) e sólidos totais (ST) nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas de vinha ao longo do período de estudo. As barras de erros indicam o desvio padrão.

2.5.1.2 Evolução temporal da exportação de pesticidas nas parcelas

No total, dos quinze pesticidas analisados nas escorrências recolhidas nas parcelas de vinha, ao longo do período de estudo, apenas o tebuconazol, metalaxil, pirimetanil e dimetomorfe se apresentaram acima do limite de quantificação ($LQ=0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) (Tabela 4). Avaliando a sua presença ao longo do período de estudo, verificou-se que estes pesticidas ocorreram nas escorrências entre o mês de setembro e dezembro de 2012, e mais tarde em abril e junho de 2013 (Tabela 4). As concentrações mais elevadas foram registadas para as datas de amostragem de 25 de setembro de 2012 e de 18 de junho de 2013. Pela análise da Tabela 4 verificou-se ainda que, para a amostragem de 2 de abril de 2013, correspondente à maior geração de escorrência, as concentrações dos pesticidas encontravam-se abaixo do limite de quantificação. Comparando os quatro pesticidas presentes, observou-se que o tebuconazol foi o pesticida mais frequente ao longo do período de estudo e aquele que apresentou as concentrações mais elevadas, com valores que chegaram a $3,20 \mu\text{g L}^{-1}$ no mês de Junho de 2013. De um modo geral, as maiores concentrações dos pesticidas ocorreram nas parcelas mobilizadas.

De igual modo, verificou-se que as maiores exportações ao longo do período de estudo ocorreram nas parcelas mobilizadas (Figura 10), sendo o tebuconazol o pesticida com maiores valores de exportação.

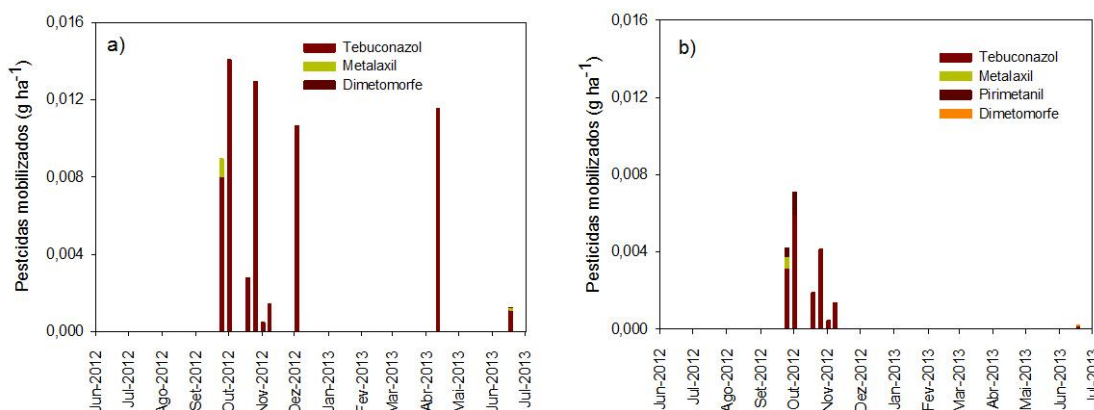


Figura 10 - Exportação dos pesticidas nas: a) parcelas mobilizadas e b) parcelas não mobilizadas ao longo do período de estudo.

Tendo em conta os volumes de escorrência (Figura 10), constatou-se que, de um modo geral, a maior exportação de pesticidas não correspondeu aos maiores volumes de escorrência ocorridos ao longo do período de estudo. No conjunto das duas parcelas a exportação dos fungicidas foi de $85,27 \text{ mg ha}^{-1}$, com um contributo de

65,90 mg ha⁻¹ ao nível das parcelas mobilizadas e de 19,40 mg ha⁻¹ respeitante às parcelas não mobilizadas.

Tabela 4 - Concentração (µg L⁻¹) dos pesticidas quantificados nas parcelas mobilizadas (M), parcelas não mobilizadas (NM) e na bacia de São Lourenço do Bairro (B) e cuja concentração se apresentou acima do limite de quantificação (LQ =0,1 µg L⁻¹) durante o período de estudo.

| Data de amostragem | Tebuconazol (µg L ⁻¹) | | | Metalaxil (µg L ⁻¹) | | | Pirimetanil (µg L ⁻¹) | | | Dimetomorfe (µg L ⁻¹) | | |
|--------------------|-----------------------------------|------|------|---------------------------------|------|------|-----------------------------------|-----|-----|-----------------------------------|-----|------|
| | NM | M | B | NM | M | B | NM | M | B | NM | M | B |
| 19-06-12 | | | 0,29 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 22-06-12 | | | 1,30 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 26-06-12 | | | 0,19 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 24-07-12 | | | 0,16 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 07-08-12 | | | 0,11 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 21-08-12 | | | 0,19 | | | 0,11 | | | <LQ | | | 0,81 |
| 28-08-12 | | | 0,21 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 11-09-12 | | | 0,29 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 25-09-12 | 0,78 | 1,70 | 0,21 | 0,15 | 0,14 | <LQ | 0,11 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 02-10-12 | 0,65 | 0,84 | 0,10 | 0,13 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 12-10-12 | | | 0,11 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 19-10-12 | 0,39 | 0,72 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 26-10-12 | 0,19 | 0,41 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 02-11-12 | 0,21 | 0,50 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 08-11-12 | 0,16 | 0,39 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 03-12-12 | <LQ | 0,12 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 14-12-12 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 21-12-12 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 04-01-13 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 02-04-13 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 12-04-13 | <LQ | 0,10 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 26-04-13 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 03-05-13 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 10-05-13 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 17-05-13 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 31-05-13 | | | 1,30 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |
| 18-06-13 | 1,60 | 3,20 | <LQ | 0,31 | 0,36 | <LQ | | | <LQ | 0,20 | <LQ | <LQ |
| 28-06-13 | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ | | | <LQ |

2.5.1.3 Valores globais de esco­rrência superficial, sedimentos, nutrientes e pesticidas

Na Figura 11 estão representados os resultados referentes à quantidade e qualidade das esco­rrências superficiais nas parcelas de vinha não mobilizadas e mobilizadas, durante o período de estudo.

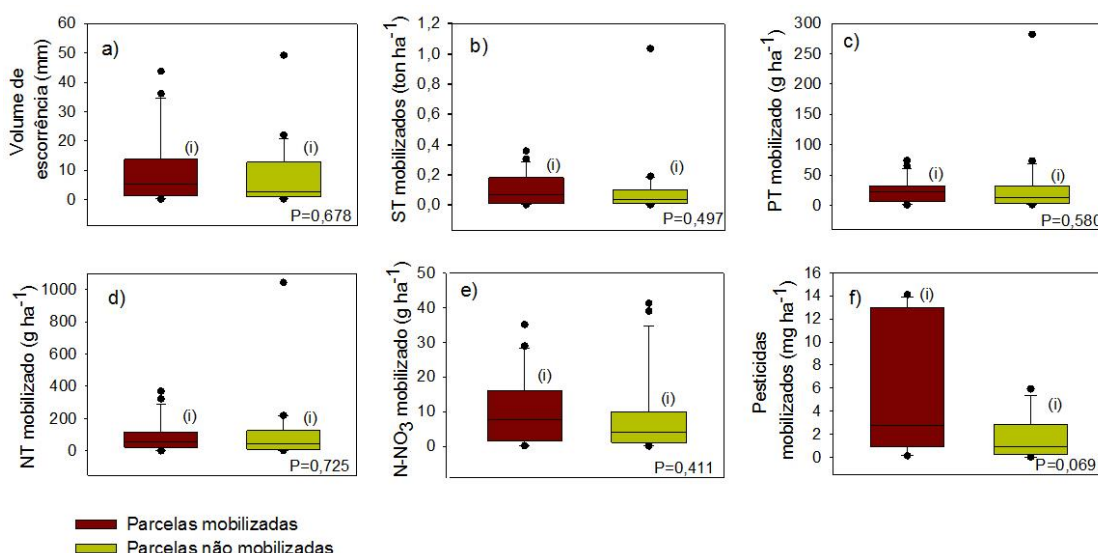


Figura 11 - Diagramas de caixa para os vários parâmetros medidos e estimados nas esco­rrências recolhidas nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas de vinha ao longo do período de estudo. a) volume de esco­rrência; b) exportação de sólidos totais; c) exportação de fósforo total; d) exportação de azoto total; e) exportação de azoto sob a forma de nitrato; f) exportação de pesticidas. Os pontos a preto representam valores discrepantes (outliers), as extremidades superior e inferior de cada caixa correspondem, respetivamente, ao primeiro e terceiro quartis, enquanto a linha no interior da caixa corresponde à mediana. (i) e (i) indicam a existência de diferenças significativas entre parcelas mobilizadas e não mobilizadas ($p < 0,05$). No canto inferior direito é apresentado o valor de significância obtido.

De um modo geral, relativamente à quantidade e qualidade das esco­rrências superficiais, não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre parcelas de vinha mobilizadas e não mobilizadas (Figura 11). Contudo, a esco­rrência (Figura 11a) apresentou-se superior nas parcelas mobilizadas ($\bar{x} = 5,3$ mm) face às parcelas não mobilizadas ($\bar{x} = 2,8$ mm). No que diz respeito à exportação de sedimentos e exportação de PT e NT (Figura 11b,c,d), estes apresentaram valores medianos de exportação superiores nas parcelas mobilizadas, ainda que seja uma diferença pouco notória. A exportação de sedimentos oscilou entre 0,0005-0,357 ton ha⁻¹ nas parcelas

mobilizadas, e entre 0,001-1,035 ton ha⁻¹ nas parcelas não mobilizadas. Os nutrientes PT, NT e N-NO₃ (Figura 11 c, d, e) apresentaram nas parcelas mobilizadas valores medianos de 21,3, 56,7 e 7,6 g ha⁻¹, respetivamente. Já para as parcelas não mobilizadas, os valores medianos foram de 11,9 g ha⁻¹ para o PT, de 45,0 g ha⁻¹ para o NT e de 4,0 g ha⁻¹ para o N-NO₃. Analisando os três nutrientes (Figura 11), foi evidente que o N-NO₃ apresentou maior variabilidade na amostra, sendo mais evidente nas parcelas mobilizadas. Relativamente à exportação de pesticidas (Figura 11f), embora não existam diferenças significativas entre os diferentes tipos de parcelas, a mediana obtida nas parcelas mobilizadas foi de 2,8 mg ha⁻¹ e 0,9 mg ha⁻¹ para as parcelas não mobilizadas.

Na Tabela 5 são apresentados os valores totais de escorrência e de exportação de sedimentos e nutrientes em cada tipo de parcela, durante o período de estudo. Pela análise desta tabela, constata-se que o maior volume de escorrência, assim como as maiores cargas de N-NO₃, ocorreram nas parcelas mobilizadas. Por outro lado, o PT e NT apresentaram maiores exportações nas parcelas não mobilizadas. No caso dos sedimentos, constatou-se que o valor de exportação foi muito semelhante entre parcelas mobilizadas e não mobilizadas

Tabela 5 - Volume total de escorrência (V_{esc}) e exportações totais de: sólidos totais (ST); fósforo total (PT); azoto total (NT) e azoto sob a forma de nitrato (N-NO₃), nos dois tipos de parcelas.

| Parâmetros | Parcelas não mobilizadas | Parcelas mobilizadas |
|--|--------------------------|----------------------|
| V_{esc} (mm ano ⁻¹) | 167,9 | 207,4 |
| ST (ton ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 2,12 | 2,10 |
| PT (g ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 638 | 477 |
| NT (g ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 2367 | 1891 |
| N-NO ₃ (g ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 175 | 204 |
| Pesticidas (mg ha ⁻¹) | 19,4 | 65,9 |

2.5.1.4 Relações entre os diferentes parâmetros estudados

Na Tabela 6 são apresentados os valores das Correlações de Spearman estabelecidas entre os diferentes parâmetros em estudo, para as parcelas não mobilizadas e parcelas mobilizadas. Como esperado, os resultados obtidos mostraram que, em ambos os tipos de parcelas, as relações entre a precipitação total (P_{total}) e o

V_{esc} foram positivas e estatisticamente significativas ($p < 0,05$). De igual modo, também as correlações entre a P_{total} com as exportações de ST, NT e PT se apresentaram positivas e estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

No que respeita às relações estabelecidas entre a exportação de ST e o V_{esc} e entre a exportação de ST e o coeficiente de escorrência (C_{esc}), estas mostraram-se fortemente positivas e estatisticamente significativas ($p < 0,001$) para os dois tipos de parcelas. O mesmo se verificou na relação entre o V_{esc} e a exportação do PT e NT e entre o C_{esc} e a exportação de PT e NT, sendo mais fortes as relações de V_{esc}/C_{esc} com PT no caso das parcelas não mobilizadas e com NT no caso das mobilizadas. No que diz respeito às cargas de NT e PT com a carga de ST, a relação entre estes apresentou fortes correlações positivas e estatisticamente significativas ($p < 0,001$).

Ainda pela análise das correlações estabelecidas, constatou-se que o $N-NO_3$, comparativamente, com os restantes nutrientes estudados, apresentou em ambos os tipos de parcelas as relações mais fracas com os ST, V_{esc} , C_{esc} e P_{total} .

Tabela 6 - Correlações de Spearman entre os diferentes parâmetros em estudo nas parcelas não mobilizadas e mobilizadas. Fósforo total (PT); azoto total (NT); azoto sob a forma de nitrato ($N-NO_3$); sólidos totais (ST); volume de escorrência (V_{esc}); precipitação total (P_{total}). * indica correlações estatisticamente significativas para $p < 0,001$; ** indica correlações estatisticamente significativas para $p < 0,05$.

| Parâmetros | Parcelas não mobilizadas | | | | Parcelas mobilizadas | | | |
|---------------------------|--------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------------|----------------|---------------|------------------|
| | ST ($g\ ha^{-1}$) | V_{esc} (mm) | C_{esc} (%) | P_{total} (mm) | ST ($g\ ha^{-1}$) | V_{esc} (mm) | C_{esc} (%) | P_{total} (mm) |
| PT ($t\ ha^{-1}$) | 0,879* | 0,796* | 0,673* | 0,574** | 0,830* | 0,707* | 0,589** | 0,517** |
| NT ($t\ ha^{-1}$) | 0,875* | 0,799* | 0,697* | 0,595** | 0,844* | 0,870* | 0,728* | 0,674* |
| $N-NO_3$ ($t\ ha^{-1}$) | 0,429 | 0,307 | 0,268 | 0,351 | 0,322 | 0,363 | 0,395 | 0,292 |
| ST ($t\ ha^{-1}$) | | 0,879* | 0,764* | 0,622** | | 0,867* | 0,765* | 0,536** |
| V_{esc} | | | | 0,541** | | | | 0,552** |

2.5.2 Exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas na bacia São Lourenço

2.5.2.1 Características gerais das amostragens e comportamento hidrológico da bacia

Com o intuito de avaliar a exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas ao nível da bacia foram efetuadas amostragens manuais e automáticas na Ribeira S. Lourenço, (Figura 12). No total, foram recolhidas 44 amostras manuais e 179 amostras automáticas.

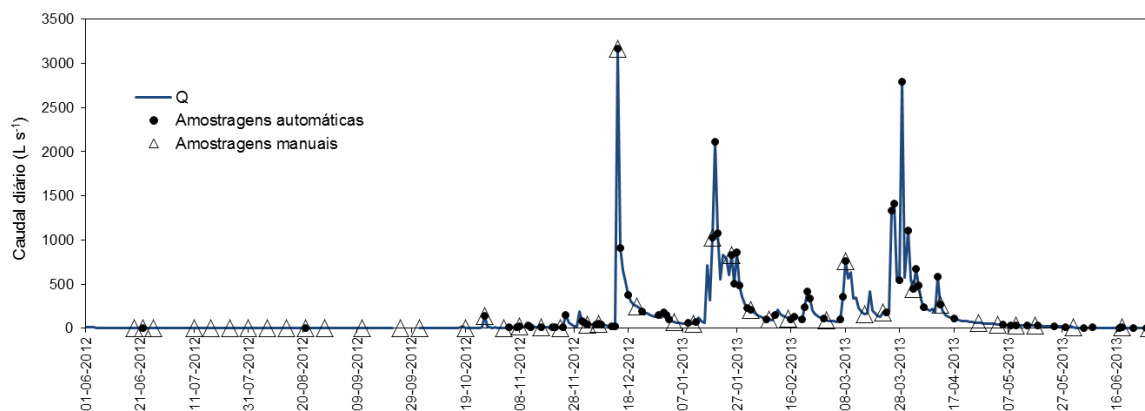


Figura 12 - Evolução temporal do caudal diário e indicação das recolhas efetuadas durante o período de amostragem.

Na Figura 13 é apresentado o hidrograma representativo de todo o período de estudo, refletindo a relação entre a ocorrência de precipitação e a geração de caudal. Durante o período de estudo, a precipitação total foi de 1241 mm, sendo que os meses de janeiro e março de 2013 foram os que mais contribuíram, com 18% e 22%, respetivamente. A precipitação diária máxima registada foi de 42,93 mm e ocorreu no dia 29 de março de 2013.

O caudal apresentou um total de 676 mm, sendo que os meses de janeiro e março de 2013 foram os que mais contribuíram com 29 e 26 %, respetivamente. O caudal máximo foi registado a 14 de dezembro de 2012 com um valor de 44 mm.

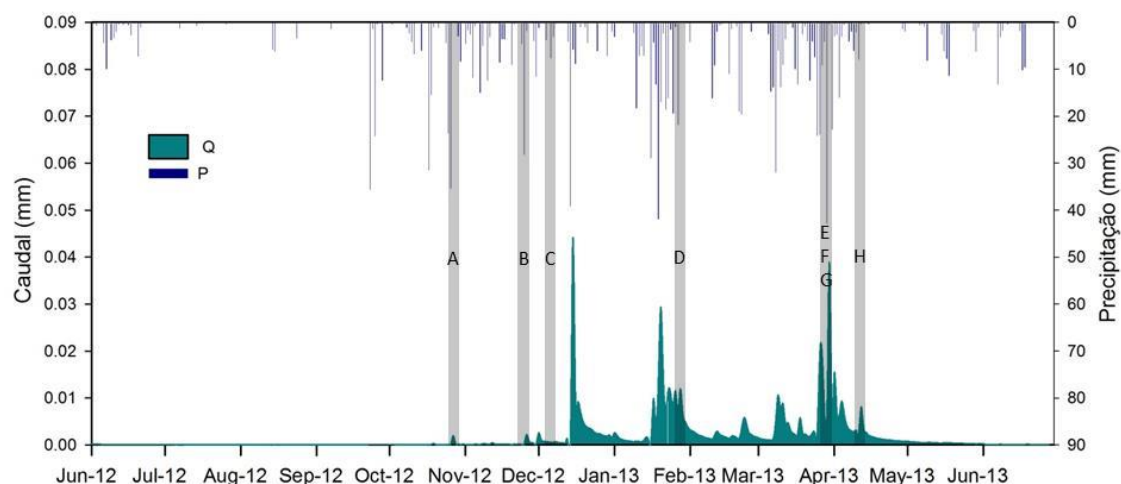


Figura 13 - Evolução temporal do caudal e da precipitação ao longo do período de estudo. Letras (A,B,C,D,E,F,G e H) e barras a cinzento indicam os eventos apresentados no estudo.

No que diz respeito às amostras analisadas neste trabalho, a maior exportação de nutrientes na bacia (Tabela 7) ocorreu para o NT, seguida do N-NO₃ e por fim o PT. A forma azotada N-NO₃ contribuiu com cerca de 78% para o NT. Em relação aos SST foi verificado um valor de exportação anual de 0,074 ton ha⁻¹.ano⁻¹.

Tabela 7 - Exportações anuais de sólidos suspensos totais (SST) e de nutrientes [fósforo total (PT), azoto total (NT) e azoto sob a forma de nitrato N-NO₃] na bacia de S. Lourenço do Bairro

| Parâmetros analisados | Exportação |
|--|------------|
| SST (ton ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 0,074 |
| PT (g ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 41,49 |
| NT (g ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 1187,53 |
| N-NO ₃ (g ha ⁻¹ .ano ⁻¹) | 929,80 |

Na Tabela 8 são apresentadas as correlações de Spearman ao nível da bacia, permitindo conhecer a relação entre o caudal e a exportação dos sedimentos e nutrientes analisados. Assim, observaram-se correlações positivas e estatisticamente significativas ($p < 0,001$) entre o caudal e os diferentes parâmetros analisados, sendo a relação caudal-N-NO₃ a mais forte entre os vários pares analisados. Também os SST mostraram correlações positivas e estatisticamente significativas ($p < 0,001$) com os diferentes nutrientes analisados, sendo que a relação mais forte observada foi entre os SST e o PT.

Tabela 8 - Correlações de Spearman estabelecidas entre vários parâmetros medidos ao nível da bacia S. Lourenço. * indica correlações estatisticamente significativas para um nível de significância inferior a 0,001 ($p < 0,001$).

| Parâmetros analisados | Caudal horário ($L s^{-1}$) | SST ($g ha^{-1}$) |
|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| PT ($g ha^{-1}$) | 0,940* | 0,843* |
| NT ($g ha^{-1}$) | 0,948* | 0,796* |
| N-NO ₃ ($g ha^{-1}$) | 0,972* | 0,810* |
| SST ($g ha^{-1}$) | 0,861* | |

Nas Figura 14 e 15 estão representados oito eventos ocorridos durante o período de estudo e que ilustram as relações entre o caudal e as perdas de nutrientes e de sedimentos na bacia S. Lourenço. Os oito eventos foram selecionados tendo em conta as amostragens automáticas mais completas e os eventos de precipitação. Analisando os vários eventos, constata-se que, de um modo geral, a exportação de sedimentos e nutrientes apresentaram um comportamento semelhante ao do caudal. Assim, para todos os eventos analisados foi observado um padrão comum em que as exportações quer de sedimentos quer de nutrientes tendem a aumentar na curva ascendente até atingir o caudal de ponta, onde apresentam a carga máxima, decrescendo posteriormente na curva descendente.

Relativamente ao evento A, e por questões técnicas, não foi possível captar as exportações de sedimentos e nutrientes no caudal de ponta, pelo que os valores apresentados dizem respeito apenas à curva descendente. Neste evento verificou-se que a exportação de SST e NT foi aquela que apresentou maior variabilidade no seu comportamento. Já a exportação de N-NO₃ e de PT apresentou um comportamento muito similar ao do caudal. No evento B observa-se que a exportação máxima para os SST ocorreu no momento do caudal de ponta. Por sua vez, os nutrientes apresentaram uma resposta mais lenta, com uma exportação máxima 2 horas após o pico do caudal. No geral, o comportamento dos nutrientes e sedimentos foi semelhante ao do caudal.

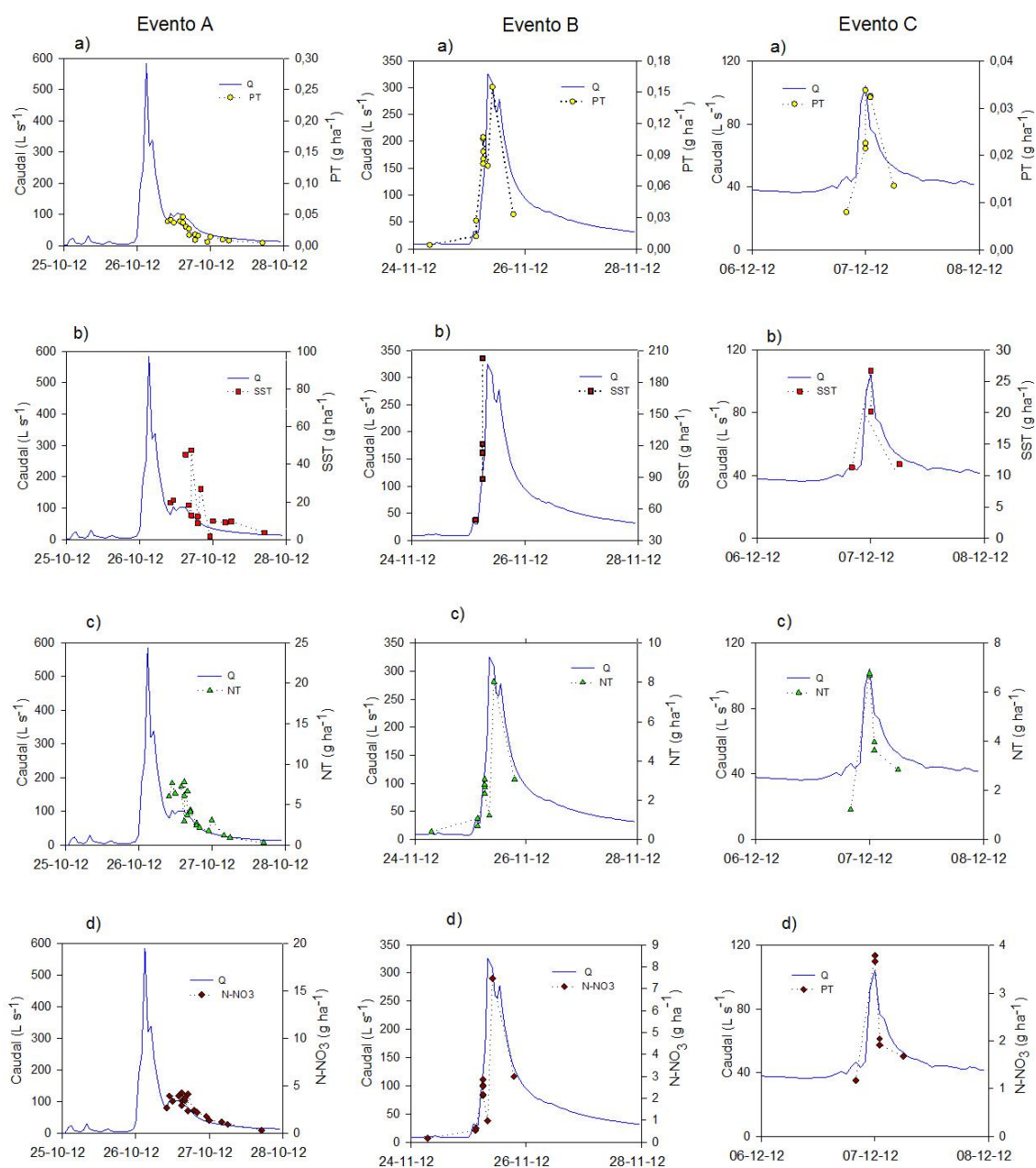


Figura 14 - Comportamento do caudal, da exportação dos nutrientes e sedimentos durante dos eventos A, B e C.

De igual modo, constatou-se que para o evento C o comportamento da exportação dos nutrientes e dos sedimentos foi semelhante ao do caudal (Figura 14). No evento D (as respostas do NT e N-NO₃ foram ligeiramente mais rápidas comparativamente ao caudal de ponta, atingido a exportação máxima uma hora antes deste (Figura 15). De um modo geral os eventos E, F e G (Figura 15) apresentam um comportamento semelhante ao do caudal. O evento F, que corresponde ao segundo pico, diz respeito ao maior evento de precipitação ocorrido durante o período de estudo (29 de março de 2013). Este evento apresentou uma exportação máxima no caudal de ponta de 6899 g ha⁻¹ e 2,33 g ha⁻¹ para o PT. Para o mesmo caudal de ponta o NT e N-NO₃ foi de 30,12 g ha⁻¹ e 22,65 g ha⁻¹, respetivamente

Uma vez mais, pela análise do evento H, observou-se que o comportamento dos sedimentos e nutrientes foi semelhante ao do caudal, no entanto as curvas do PT e do SST apresentam um decréscimo mais acentuado. É ainda possível observar que o PT e os SST apresentam a exportação máxima no momento em que ocorreu o caudal de ponta. Já o NT e N-NO₃ atingiram a exportação máxima uma hora antes do pico.

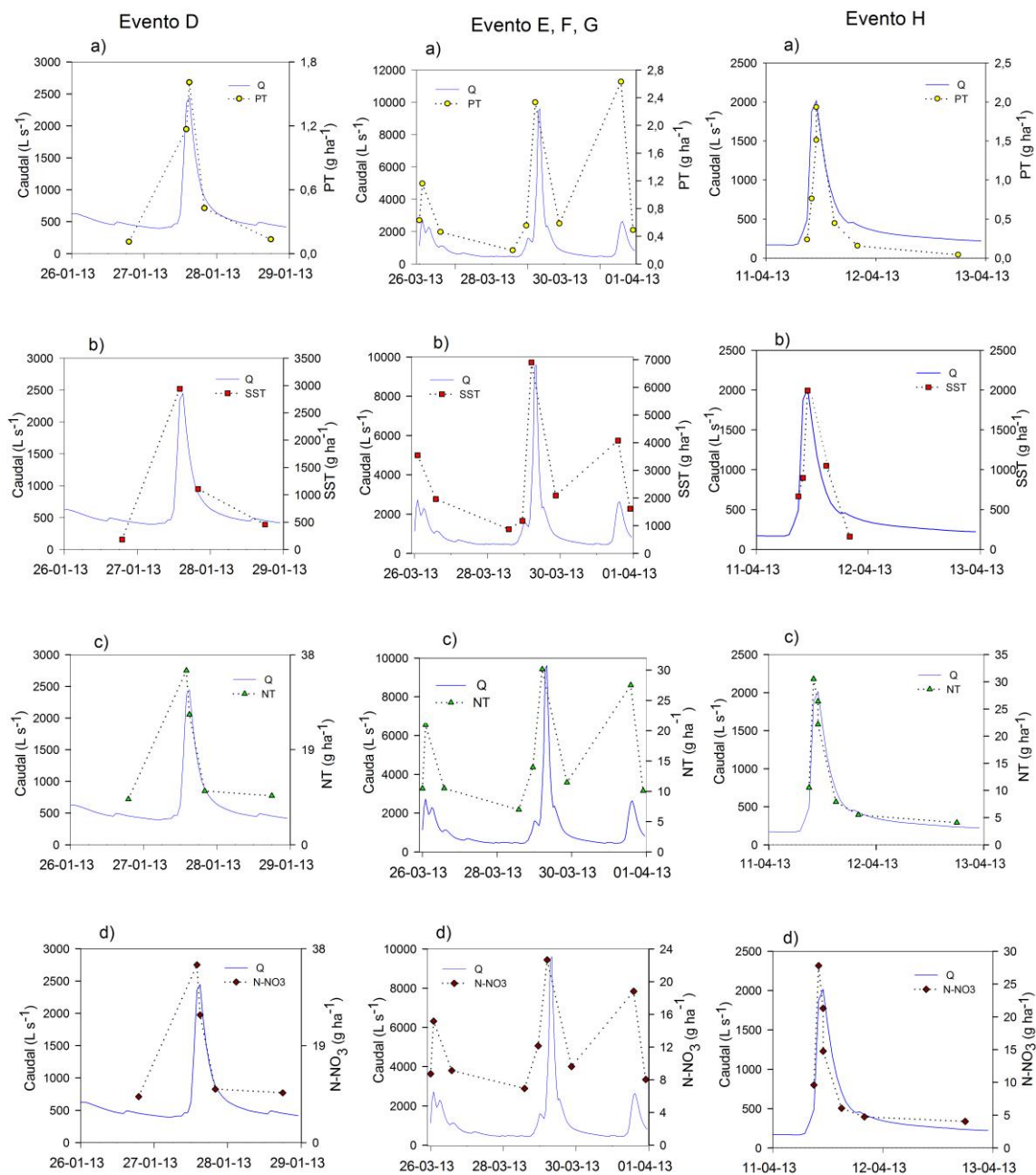


Figura 15 - Comportamento do caudal, da exportação dos nutrientes e sedimentos durante os eventos D, E, F, G e H.

Com o intuito de fazer a estimativa da exportação total de nutrientes e sedimentos na bacia, foram analisadas as relações entre os caudais horários e as perdas entre sedimentos e nutrientes durante o período de estudo. As amostragens automáticas efetuadas foram agrupadas em função da sua localização no hidrograma e foram ajustadas três equações. Desta forma foi possível obter diferentes relações para as amostragens situadas nas curvas ascendentes, descendentes e escoamento basal do hidrograma. Na Tabela 9, são apresentados os r^2 obtidos para cada nutriente e SST.

Tabela 9 - Valores de r^2 obtidos para cálculo das estimativas de exportação de fósforo total (PT), de azoto total (NT), de azoto sob a forma de nitrato (N-NO₃) e de sólidos suspensos totais (SST).

| Curva | PT | NT | N-NO₃ | SST |
|-------------------------|-----------|-----------|-------------------------|------------|
| Ascendente | 0,897 | 0,910 | 0,826 | 0,898 |
| Descendente | 0,929 | 0,872 | 0,909 | 0,872 |
| Escoamento basal | 0,925 | 0,865 | 0,975 | 0,972 |

No que diz respeito às estimativas mensais de exportação de nutrientes e SST, é possível constatar pela análise da Tabela 10 que foi no mês de março de 2013 que ocorreu a maior exportação de nutrientes e sedimentos. Por outro lado, os meses que registaram menor exportação foram julho e agosto, com uma exportação total de nutrientes e sedimentos de 509,4 e 489,6 g ha⁻¹, respetivamente. Devido a problemas técnicos na obtenção de dados no mês de setembro de 2012 não foi possível calcular as estimativas correspondentes.

Tabela 10 - Estimativas da exportação de nutrientes e sedimentos na bacia durante o período de estudo.

| Data | Total exportado (g ha ⁻¹) | | | |
|---|---------------------------------------|----------------|-------------------|------------------|
| | PT | NT | N-NO ₃ | SST |
| junho 2012 | 0,2 | 459,1 | 200,4 | 0 |
| julho 2012 | 0 | 385,8 | 123,6 | 0 |
| agosto 2012 | 0 | 319,3 | 91,4 | 78,9 |
| setembro 2012 | - | - | - | - |
| outubro 2012 | 2,4 | 513,6 | 252,9 | 2870,8 |
| novembro 2012 | 7,1 | 854,9 | 579,1 | 7155,7 |
| dezembro 2012 | 129,6 | 3304,7 | 2918,1 | 436264,7 |
| janeiro 2013 | 180,2 | 4751,9 | 4127,0 | 455017,7 |
| fevereiro 2013 | 49,8 | 2670,1 | 2382,4 | 86602,1 |
| março 2013 | 201,6 | 5154,6 | 4604,7 | 579238,9 |
| abril 2013 | 65,2 | 3394,2 | 3124,1 | 157150,7 |
| maio 2013 | 8,4 | 993,9 | 705,3 | 14948,6 |
| junho 2013 | 0,1 | 475,9 | 224,0 | 457,1 |
| Total exportado (g ha⁻¹.ano⁻¹) | 644,6 | 23278,0 | 19332,9 | 1739785,3 |

2.5.2.2 Evolução temporal da exportação de pesticidas na bacia

Na Figura 14 está representada a exportação dos pesticidas medidos na bacia e que se encontravam acima do limite de quantificação (LQ=0,1 µg L⁻¹), ao longo do período de estudo.

Pela análise da Tabela 4 (ponto 2.5.1.2) é possível constatar que o tebuconazol, o metalaxil e o dimetomorfe foram os três fungicidas que se encontraram acima do limite de quantificação na bacia. Verifica-se ainda que, tal como nas parcelas, foi o tebuconazol que ocorreu em maior número de vezes e em maiores concentrações, tendo sido registadas concentrações máximas em junho de 2012 e em maio de 2013. O dimetomorfe e o metalaxil apresentaram concentrações acima do limite de quantificação apenas uma vez durante o período de estudo (agosto 2012), com valores de 0,81 e 0,11 µg L⁻¹, respetivamente.

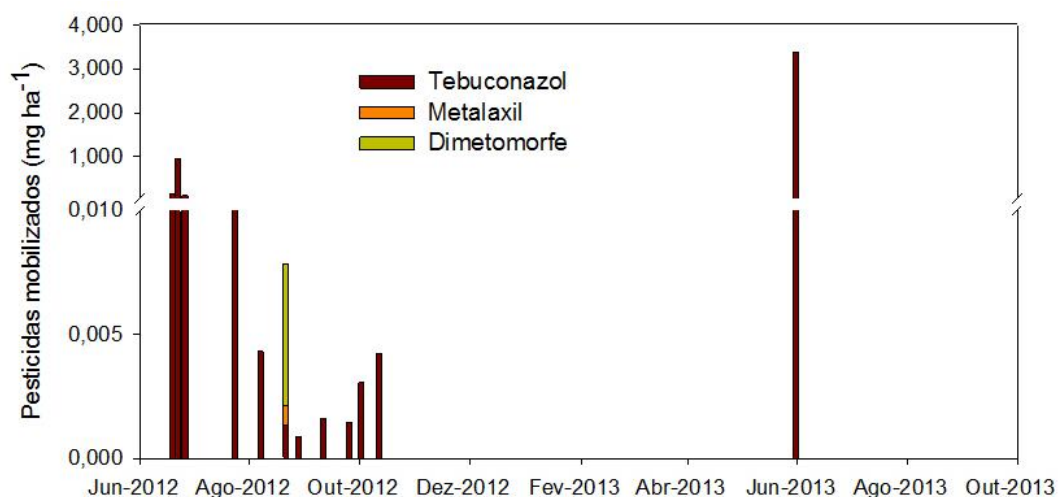


Figura 16 - Exportação de pesticidas na bacia S. Lourenço ao longo do período de amostragem.

No que diz respeito à exportação dos fungicidas na bacia (Figura 16) observaram-se maiores exportações nos meses de junho e julho de 2012 e junho de 2013. Analisando as exportações dos fungicidas e comparando com o hidrograma (Figura 13), constatou-se que as maiores exportações ocorreram para períodos de pouca precipitação. Ao longo do período de estudo verificou-se que o tebuconazol apresentou as maiores exportações comparativamente com os restantes pesticidas, tendo ocorrido um valor máximo de exportação de 3,4 mg ha⁻¹.

2.6 Discussão

No presente estudo, o comportamento das esco­rrências superficiais recolhidas ao longo do tempo na área vitícola instrumentada mostrou-se dependente da precipitação, o que seria de esperar, uma vez que é, para além das características da bacia, a quantidade, a intensidade e a duração dos eventos de precipitação que determinam a quantidade de esco­rrência (Holvoet *et al.*, 2007; Geyikçi, 2011; Capel *et al.*, 2001; Ritter e Shirmohammadi, 2001). No entanto, as correlações obtidas entre a precipitação total e a quantidade de esco­rrência, embora estatisticamente significativas ($p < 0,05$) não mostraram uma relação especialmente forte. Para além dessa evidência, sabe-se que a textura do solo é outro fator a ter em conta na geração das esco­rrências (Ritter e Shirmohammadi, 2001; Geyikçi, 2011). De facto, os solos na área instrumentada do presente estudo apresentam características argilo-arenosas, com um considerável conteúdo em argila (43%), o que favorece a geração de esco­rrências (Ritter e Shirmohammadi, 2001). Outro fator a ter em conta é a topografia da área vitícola em estudo, que embora não tenha um declive muito acentuado (<10 %) promove ainda assim o transporte de poluentes via esco­rrência superficial para os sistemas aquáticos adjacentes.

Comparando a quantidade de esco­rrência superficial gerada nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas verificou-se, no geral, a ocorrência de menores quantidades nas parcelas não mobilizadas. Isto pode dever-se à existência de macroporos nestas parcelas, os quais são mais efetivos no transporte de água através do solo (Shipitalo *et al.*, 2000). O facto de não haver mobilização do solo conduz ao aumento da macroporosidade que, por sua vez, aumenta a capacidade de infiltração e de armazenamento de água no solo. Deste modo, a formação de macroporos e a maior infiltração de água no solo, pode resultar em menores quantidades de esco­rrência superficial nas parcelas não mobilizadas (Shipitalo *et al.*, 2000). Este resultado também foi verificado por outros autores que referem maiores quantidades de esco­rrência em solos mobilizados (e.g Shipitalo *et al.*, 2000; Armand *et al.*, 2009; Holland, 2004). No entanto, no período compreendido entre 15 de março e 12 de abril, verificou-se uma inversão neste padrão, isto é, as esco­rrências passaram a ser superiores nas parcelas não mobilizadas. Esta inversão no comportamento das esco­rrências pode estar relacionada com o corte de gramíneas, ocorrido em meados de março nas entrelinhas não mobilizadas, com recurso a trator. De acordo com (Li, *et al.*, 2007), para além da mobilização do solo, também os rodados dos tratores potenciam a geração de esco­rrência em áreas agrícolas, que resulta da maior

compactação do solo e consequente redução da capacidade de infiltração da água (Campbell *et al.*, 1986; Radford *et al.*, 2000).

Durante o período de estudo, os maiores eventos de precipitação resultaram em maiores volumes de escorrência que, por sua vez, conduziram a maiores exportações de sedimentos. Este facto é evidenciado pelas fortes correlações obtidas entre o volume de escorrência e a exportação de sedimentos, quer nas parcelas não mobilizadas, quer nas parcelas mobilizadas. O evento ocorrido a 29 de março de 2013 contribuiu para a geração da maior quantidade de escorrência e consequentemente para a maior exportação de sedimentos, observada durante todo o período de estudo. Um estudo conduzido por (Ramos e Martínez-Casasnovas, 2006) mostrou igualmente uma evidente associação entre eventos de maior precipitação com exportações de sedimentos, numa área vitícola.

No que diz respeito à exportação de sedimentos pelas escorrências superficiais, nos dois tipos de parcelas, verificou-se que os valores foram muito semelhantes entre parcelas mobilizadas e não mobilizadas, não existindo diferenças estatísticas entre parcelas ($p < 0,05$). De acordo com Owens *et al.* (2002) e Holland (2004), as maiores perdas de sedimentos ocorrem em solos sujeitos a um maior nível de mobilização (i.e. mobilização convencional), face a solos onde a mobilização é reduzida ou não é efetuada (i.e. mobilização conservativa). A maior exportação de sedimentos pelas escorrências superficiais, em parcelas mobilizadas, resulta da mecanização do solo, que provoca a erosão deste. Consequentemente, promove a destruição dos macroporos do solo, que diminui a capacidade de infiltração e a retenção de água nos solos, aumentando assim a exportação de sedimentos pelas escorrências (Ramos e Martínez-Casasnovas, 2006). O facto da área vitícola do presente estudo seguir o regime de produção integrada, o qual implica a mobilização reduzida em que são permitidas apenas técnicas de mobilização vertical que evitam o reviramento do solo, pode explicar as diferenças ténues observadas entre a exportação de sedimentos nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas. Além disso, é ainda importante considerar que o regime de produção integrada impede a mobilização dos solos na época húmida (entre outubro e março), e deste modo os efeitos da mobilização no solo são esvanecidos neste período de maior precipitação.

Contudo, é de realçar a maior perda de sedimentos ocorrida nas parcelas não mobilizadas como consequência do maior evento registado (29 de março de 2013). De facto, se considerarmos que as parcelas mobilizadas vão perdendo mais solo ao longo do tempo, mesmo que em resultado de eventos de baixa intensidade, será de esperar

que num evento maior as parcelas não mobilizadas tenham mais solo para ser erodido comparativamente com as mobilizadas.

Relativamente às exportações de NT e PT pelas escorrências superficiais, e ainda que não tenham sido observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre parcelas, estas mostraram ser superiores nas parcelas não mobilizadas, face às mobilizadas. De facto, segundo Ritter e Shirmohammadi (2001), a não mobilização ou mobilização reduzida do solo, apesar de promover a diminuição da quantidade de nutrientes particulados, pode aumentar a concentração de nutrientes solúveis nas escorrências. No caso do PT, o aumento da acumulação deste à superfície nas parcelas não mobilizadas pode aumentar a possibilidade da sua perda pelas escorrências superficiais, aquando a ocorrência de precipitação (Holland, 2004). De facto, esta pode ser a explicação para a maior exportação deste nutriente nas parcelas não mobilizadas, nomeadamente porque as práticas agrícolas durante o período de estudo envolveram a aplicação de adubos foliares.

No que diz respeito às exportações de N-NO_3 , contrariamente aos restantes nutrientes em estudo, estas mostraram ser superiores nas linhas mobilizadas. Ritter e Shirmohammadi (2001) referem que as perdas deste nutriente pelas escorrências superficiais são menores em solos de mobilização de conservação. Segundo estes autores, a presença de macroporos que funcionam como caminhos de fluxo preferencial, contribuem para o aumento da infiltração e conseqüentemente para o aumento da lixiviação, resultando numa diminuição das escorrências de NO_3 , uma vez que este nutriente apresenta elevada solubilidade (Ritter e Shirmohammadi, 2001).

Para além das escorrências superficiais, os sedimentos desempenham um papel fundamental no transporte dos nutrientes (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010). Neste contexto, existem estudos que mostram que os sedimentos são o principal veículo de transporte de nutrientes, e que as maiores perdas destes estão associadas aos sedimentos (e.g. Ritter e Shirmohammadi, 2001; Ramos e Martínez-Casasnovas, 2006). Este facto verificou-se também no presente trabalho, uma vez que, ao longo do período de estudo, o comportamento da exportação dos sedimentos mostrou-se semelhante ao do PT e NT. Esta evidência é aliás reforçada pelas fortes correlações positivas ($p < 0,001$) obtidas entre estes dois nutrientes e os sedimentos.

A elevada quantidade de escorrência, em resultado do evento de precipitação ocorrido a 29 de março de 2013, assim como a forte relação obtida entre sedimentos e nutrientes ($p < 0,001$), podem explicar as exportações máximas do PT e NT observadas e que foram sobretudo evidentes nas parcelas não mobilizadas. De facto, estando as

parcelas não mobilizadas menos expostas à erosão do solo em virtude da sua conservação, é de esperar que ocorra uma maior acumulação de nutrientes na camada superficial do solo e que na ocorrência de eventos mais intensos estes sejam arrastados juntamente com o solo pela força das escorrências superficiais. Também a aplicação de fertilizantes entre o mês de março e abril de 2013 (Figura I.1), ou mesmo dias antes do evento de precipitação, pode ser um fator que contribuiu igualmente para exportações consideráveis destes nutrientes. No entanto, o N-NO_3 não apresentou o mesmo comportamento, contribuindo somente com 0,8 % e 2,15 % do NT nas parcelas mobilizadas e não mobilizadas, respetivamente. Isto pode dever-se à aplicação entre março e abril de fertilizantes que tinham o azoto sob a forma amoniacal como seu principal constituinte, contribuindo assim para os elevados valores de NT. Além disso, como foi um evento extremo de precipitação, e dado que os nitratos são muito solúveis, pode ter ocorrido a sua infiltração no solo e consequente lixiviação, ou pode ainda ter sido transportado por fluxos sub-superficiais.

Pelos resultados acima discutidos, o presente estudo mostra claramente o importante papel das escorrências superficiais para o transporte de sedimentos e nutrientes nas parcelas de vinha. De facto, a vinha, cria condições favoráveis ao aumento das escorrências e perda de sedimentos representando o uso de solo com as maiores perdas de solo (Raclot *et al.*, 2009; Ramos e Martínez-Casasnovas, 2006; Kosmas *et al.*, 1997). Esta evidência pode ser explicada pela fraca proteção ao solo por parte da cobertura herbácea e das videiras, ficando este mais suscetível à erosão pela escorrência superficial, principalmente entre o inverno e a primavera (Novara *et al.*, 2011; García-Ruiz, 2010).

No que respeita à monitorização de pesticidas nas escorrências superficiais, o presente estudo mostra claramente que as maiores exportações de pesticidas ocorreram nas parcelas mobilizadas, ainda que não tenham existido diferenças significativas ($p>0,05$). Olhando para os 4 pesticidas medidos acima do limite de quantificação, verificou-se que as concentrações mais elevadas dizem respeito ao tebuconazol, sendo ainda o fungicida mais frequente ao longo do período de estudo. Este facto pode dever-se às suas propriedades físico-químicas, uma vez que tem um coeficiente de adsorção elevado, apresenta elevada afinidade à matéria orgânica, uma baixa a moderada mobilidade e, devido à sua persistência, pode permanecer concentrado na camada superficial do solo (EFSA, 2008). Por outro lado, o calendário de aplicação do tebuconazol (aplicado em geral entre março e junho para combater o oídio) (Figura I.1) é igualmente importante na explicação da sua ocorrência ao longo do período de estudo. Efetivamente, o tebuconazol apresentou as maiores

concentrações nas esco­rrências superficiais nas datas de amostragem de 25 de setembro de 2012 e de 18 de junho de 2013. A primeira data corresponde ao primeiro evento de precipitação após o período seco de verão, o qual, de acordo com a literatura é apontado como um período crítico no transporte de agroquímicos (e.g Ritter e Shirmohammadi, 2001; Riise *et al.*, 2004). A data de 18 de junho corresponde ao período de aplicação do tebuconazol, tendo sido registrado o valor máximo de 3,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ nas parcelas mobilizadas. Observou-se ainda que entre setembro e dezembro a concentração deste fungicida foi diminuindo, chegando mesmo a valores abaixo do limite de quantificação entre dezembro e abril. Este comportamento pode ser explicado com base no tempo de meia vida do tebuconazol no solo que é de cerca de 50 dias, e ainda pela lavagem promovida pelas esco­rrências ao longo da estação húmida. Quando analisamos as exportações do tebuconazol entre parcelas mobilizadas e não mobilizadas, observa-se que as maiores exportações ocorreram nas parcelas mobilizadas. Considerando que o tebuconazol apresenta uma elevada afinidade pela matéria orgânica e tem baixa solubilidade, podendo permanecer concentrado na camada superficial do solo, isso pode explicar a sua menor exportação nas entrelinhas não mobilizadas (Tabela I.1). De facto, como resultado da diminuição da intensidade da mobilização dos solos, as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo podem sofrer alterações significativas, afetando desta forma o destino dos pesticidas aplicados (Alletto *et al.*, 2010).

No que respeita ao metalaxil e pirimetanil, as maiores concentrações e exportações ocorreram aquando os primeiros eventos de precipitação após o tempo seco. O pirimetanil, em particular, apenas se apresentou acima do limite de quantificação na amostragem de 25 de setembro de 2012. Após estes primeiros eventos, ambos os pesticidas deixaram de ser detetados nas esco­rrências, o que pode ser explicado com base no seu curto a moderado tempo de meia vida (46 e 29,5 dias, respetivamente) (Tabela I.1). Mais tarde, já no período de aplicação de pesticidas, metalaxil voltou a ser detetado a 18 de junho de 2013, nas esco­rrências superficiais. Para esta data de amostragem ocorreu ainda pela primeira vez o fungicida dimetomorfe.

As maiores exportações do metalaxil e pirimetanil ocorreram, em geral, nas parcelas não mobilizadas. Estes fungicidas apresentam uma solubilidade moderada a elevada em água (Tabela I.1) e um baixo K_{oc} . Tendo em conta estas características, é expectável que estes pesticidas sejam facilmente transportados pelas esco­rrências superficiais, que mostraram ser superiores nas parcelas não mobilizadas. Também Alletto *et al.* (2010) refere que exportações de pesticidas nas esco­rrências podem ser

superiores em solos não mobilizados, comparativamente a solos mobilizados convencionalmente.

À escala da bacia, em geral, e analisando os 8 eventos apresentados no presente estudo, verificou-se que o comportamento dos parâmetros analisados (NT, PT, N-NO₃ e sedimentos) ao nível da bacia de S. Lourenço foi semelhante ao do caudal, o que é evidenciado pelas fortes correlações entre ambos ($p < 0,001$). De igual forma, a exportação de nutrientes e sedimentos apresentou comportamentos idênticos. As fortes correlações positivas ($p < 0,001$) obtidas entre estes dois nutrientes e os sedimentos reforçam esta evidência, sendo que PT foi aquele que mais se aproximou do comportamento dos sedimentos (Rodríguez-Blanco *et al.*, 2010).

As estimativas obtidas na exportação de nutrientes e sedimentos ao nível da bacia, no presente estudo, mostraram-se em geral superiores quando comparadas com valores de exportação obtidos por outros autores. Por exemplo Cox *et al.* (2012) estudou a exportação de SST, NT e PT em 3 sub-bacias (pomares de maçãs e cerejas e vinhas). Particularmente, no caso da vinha, o autor refere valores muito inferiores às estimativas obtidas no presente estudo, apresentando valores de 0,01 kg ha.ano⁻¹ para o PT, 0,09 kg ha.ano⁻¹ para o NT e 2,34 kg ha.ano⁻¹ para os SST, face aos valores obtidos de 0,645 kg ha.ano⁻¹, 23,278 kg ha.ano⁻¹ e 173,98 kg ha.ano⁻¹, respetivamente. Por outro lado, Chen e Hong (2011) mostrou para uma bacia agrícola (banana, hortícolas, pomares, entre outros) valores de exportação de NT de 67,10 kg ha.ano⁻¹ e de 27,52 de N-NO₃ kg ha.ano⁻¹, sendo estes valores superiores às estimativas obtidas no presente estudo.

As estimativas obtidas no presente trabalho, quando comparadas com estudos efetuados em bacias florestais, apresentam valores de exportação superiores, particularmente no que respeita aos sedimentos e ao NT. Por exemplo, Ferreira (1996) refere exportações de NT de 0,056 kg ha.ano⁻¹ para um eucaliptal plantado e lavrado após incêndio e de 2,519 kg ha.ano⁻¹ para um pinhal regenerado após incêndio, face às estimativas obtidas no presente trabalho de 23,278 kg ha.ano⁻¹. No que diz respeito à exportação de SST, Machado (2012) mostrou, para duas bacias florestais, exportações de SST de 28,96 kg ha.ano⁻¹ e 30,05 kg ha.ano⁻¹, que mais uma vez se mostraram inferiores às estimativas obtidas no presente estudo (173,98 kg ha. ano⁻¹).

Estudos realizados por Zhang e Huang (2011), numa bacia com diferentes tipos de uso de solo (urbana, agrícola, florestal, pecuária), mostraram concentrações elevadas de NH₄ e NT, sendo estas formas que mais contribuíram para a detioração das águas superficiais. Ainda segundo estes autores as áreas da bacia caracterizadas

por uma atividade agrícola intensiva foram as que mais contribuíram para a exportação de NT por processos difusos resultando na diminuição da qualidade das águas superficiais.

O período compreendido entre o momento de aplicação dos pesticidas e a sua presença nas massas de água depende de vários fatores, como o tamanho da bacia, as condições climáticas, tipo de solo e ainda das características físicas e químicas destes poluentes (Capel *et al.*, 2001). No que concerne aos pesticidas determinados na bacia de S. Lourenço, verificou-se, que dos três pesticidas com concentrações acima do limite de quantificação, as concentrações mais elevadas dizem respeito ao tebuconazol, sendo ainda este o fungicida mais frequente ao longo do período de estudo, seguido do dimetomorfe e por último do metalaxil. As maiores concentrações dos três pesticidas ocorreram na estação do verão, na ausência de precipitação. Esta observação sugere que o seu transporte foi efetuado pela dispersão pelo vento, aquando o momento de aplicação, o que realça a importância de outros mecanismos de transporte para além das escorrências superficiais. Por outro lado, nos meses de inverno, as suas concentrações diminuíram devido aos processos de diluição resultantes dos eventos de precipitação e ainda devido à sua degradação ao longo do tempo (Konstantinou *et al.*, 2006).

Como referido anteriormente, o tebuconazol é, em geral, aplicado no período compreendido entre março e junho (Figura I.1) para combater o oídio. Uma possível justificação para a concentração de tebuconazol apresentar valores acima do limite de quantificação na bacia, num maior período de tempo (junho-outubro) face ao metalaxil e dimetomorfe é que, para além de coincidir com o seu período de aplicação, apresenta: (i) baixa solubilidade em água, (ii) elevada persistência à hidrólise na água, (ii) estabilidade à fotólise na água e (iii) persistência moderada no solo. Estas características fazem com que este fungicida permaneça mais tempo nos compartimentos terrestre e aquático (Tabela I.1).

Comparando as concentrações individuais dos pesticidas detetados na bacia com os valores máximos admissíveis (VMA), para águas de superfície reportados no Decreto-Lei nº 236/98, anexo XXI, verificou-se que quer o tebuconazol quer o dimetomorfe, apresentaram concentrações acima dos VMA, comportando assim riscos para o sistema aquático.

De um modo geral, as diferenças verificadas entre as exportações totais de NT e N-NO₃, podem ser resultado do NT se encontrar sobretudo adsorvido às partículas do solo, o que é evidenciado pelas fortes relações positivas com os sedimentos. E

ainda, uma vez que o N-NO_3 apresenta elevada solubilidade pode ser transportado por fluxos sub-superficiais e/ou por lixiviação, resultando na diminuição deste nutriente nas escorrências superficiais. No que diz respeito à exportação de PT, as fortes relações positivas com os sedimentos sugerem que este se encontra sobretudo adsorvido às partículas do solo, sendo por isso transportado adsorvido aos sedimentos, pelas escorrências superficiais.

No que diz respeito à bacia S.Lourenço, as elevadas exportações de nutrientes e sedimentos, sugerem que existem para além das escorrências superficiais, outros processos de transporte que contribuem para o transporte de poluentes como os fluxos sub-superficiais e a lixiviação. Tal como nas parcelas, o NT, os sedimentos e o tebuconazol foram aqueles que apresentaram maiores exportações na bacia. Este facto mostra a importância da viticultura como fonte de sedimentos, nutrientes e pesticidas para massas de água próximas, mostrando ser uma importante fonte de poluição difusa. É de salientar que as estimativas obtidas na exportação de nutrientes, sedimentos e pesticidas na bacia são o reflexo das diferentes áreas vitícolas envolventes e que nem todos os viticultores seguem a produção integrada, podendo desta forma contribuir para o aumento da exportação de poluentes a partir dos terrenos vitícolas para os sistemas aquáticos.

2.7 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho ilustram e reforçam claramente o papel da viticultura como fonte de poluição difusa, nomeadamente de fertilizantes e pesticidas, para as massas de água adjacentes. É igualmente evidenciada neste trabalho, a perda significativa de sedimentos que ocorre neste tipo de cultura, visivelmente exposta à erosão. Em relação aos mecanismos de transporte, este estudo mostrou que as escorrências superficiais podem ser uma importante via de transporte de nutrientes, pesticidas e sedimentos a partir da vinha para os cursos de água próximos, especificamente para a Ribeira São Lourenço. No que concerne aos efeitos da mobilização vs não mobilização dos solos no transporte e exportação de sedimentos e nutrientes, o presente estudo revelou não existirem diferenças substanciais entre parcelas sujeitas a práticas agrícolas distintas (i.e. parcelas mobilizadas vs não mobilizadas). Considerando que a área de estudo está sujeita ao regime de produção integrada, o qual implica a adoção de técnicas de mobilização reduzida do solo e impede a mobilização dos solos na época húmida mais propícia à exportação de agroquímicos, pode explicar a ausência de diferenças consideráveis entre as parcelas. Contudo, no que respeita à exportação de pesticidas, com destaque para o tebuconazol, que se apresentou como o mais frequente e com concentrações mais elevadas, foi clara a maior perda ao nível das parcelas mobilizadas. Este estudo revela assim que, embora a área de estudo se enquadre no sistema de produção integrada, a qual tem por finalidade minorar os efeitos perniciosos da agricultura no ambiente, é ainda óbvio o impacto da viticultura na qualidade dos sistemas aquáticos limítrofes. No que diz respeito à exportação de sedimentos e nutrientes ao nível da bacia de S. Lourenço, e comparando com os valores determinados ao nível das parcelas de vinha este estudo evidencia, uma vez mais, o elevado contributo da agricultura (neste caso da vinha com uma ocupação de 35 %) na exportação de sedimentos e nutrientes para as massas de água, com particular ênfase na exportação de azoto. Relativamente aos pesticidas, observou-se a presença dos mesmos compostos (tebuconazol, metalaxil e dimetomorfe), quer ao nível das parcelas de vinha quer na Ribeira São Lourenço, o que ilustra o papel da viticultura na contaminação dos sistemas aquáticos por pesticidas potencialmente tóxicos. Em suma, os resultados obtidos no presente estudo permitem compreender de forma mais efetiva o contributo da viticultura na qualidade das massas de água, contribuindo assim para a promoção e adoção de medidas que assegurem uma gestão agrícola mais eficiente e equilibrada, nomeadamente na utilização e aplicação de agroquímicos, tendo por finalidade a sustentabilidade do ambiente.

2.8 Referências bibliográficas

Alletto, L.; Coquet, Y.; Benoit, P.; Heddadj, D.; Barriuso, E. - Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**. 30 (2010) 367–400. doi: 10.1051/agro/2009018.

Amaro, P. - **A protecção integrada** ISA/Press.(2003b)

Armand, R. *et al.* - Runoff generation related to intra-field soil surface characteristics variability Application to conservation tillage context. **Soil and Tillage Research**. 102:1 (2009) 27–37. doi: 10.1016/j.still.2008.07.009.

Azevedo, J. - **Avaliação de resíduos de produtos fitofarmacêuticos nos mostos e nos vinhos provenientes das castas Terrantez da Terceira e Verdelho da Zona Vitivinícola dos Biscoitos**. Dissertação de mestrado. Universidade dos Açores, 2012.

Bach, M.; Huber, A.; Frede, H. - Modeling pesticide losses from diffuse sources in Germany. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**. 44:7 (2001) 189–96.

Bereswill, R.; Golla, B.; Streloke, M.; Schulz, R. - Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 146:1 (2012) 81–92. doi: 10.1016/j.agee.2011.10.010.

Bermúdez-Couso, A.; Arias-Estévez, M.; Nóvoa-Muñoz, J.; López-Periago, E.; Soto-González, B.; Simal-Gándara, J. - Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. **Water Research**. 41:19 (2007) 4515–25. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.029.

Campbell, D.; Dickson, J.; Ball, B.; Hunter, R. – Controlled seedbed traffic after ploughing or direct drilling under winter barley in Scotland, 1980-1984. **Soil Tillage**. (1986).

Capel, P.; Larson, S.; Winterstein, T. - The behaviour of 39 pesticides in surface waters as a function of scale. **Hydrological Processes**. 15:7 (2001) 1251–1269. doi: 10.1002/hyp.212.

Cerqueira, M.; Vieira, F.; Ferreira, R.; Silva, J. - The water quality of the Cértima River basin (Central Portugal). **Environmental Monitoring and Assessment**. 111:1-3 (2005) 297–306. doi: 10.1007/s10661-005-8224-3.

Charbonneau, R.; Kondolf, M. - Land use change in California, USA: Nonpoint source water quality impacts. **Environmental Management**. 17:4 (1993) 453–460.

Chen, N.; Hong, H. - Nitrogen export by surface runoff from a small agricultural watershed in southeast China: seasonal pattern and primary mechanism. **Biogeochemistry**. 106:3 (2011) 311–321. doi: 10.1007/s10533-010-9514-6.

Columé, A.; Cárdenas, S.; Gallego, M., Valcárcel, M. - Evaluation of an automated solid-phase extraction system for the enrichment of organochlorine pesticides from waters. **Talanta**. 54:5 (2001) 943–51.

Cox, J.; Oliver, D.; Fleming, N.; Anderson, J. - Off-site transport of nutrients and sediment from three main land-uses in the Mt Lofty Ranges, South Australia. **Agricultural Water Management**. 106 (2012) 50–59. doi: 10.1016/j.agwat.2011.08.014.

Cunha, M.; Amaro, R.; Oliveira, A.; Casau, F. - **Tecnologias limpas em agro-pecuária**. Sociedade Portuguesa de Inovação (SPI) (2005).

Decreto – Lei nº 236/98 de, 1 de Agosto, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático.

Dever, J.; Baldi, S. - **EU-27 Wine Annual Report and Statistics**. USDA Foreign Agricultural Service. (2012). Disponível em: WWW:<URL: http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Wine%20Annual_Rome_EU-27_3-1-2012.pdf>. [Consult. 10 dez. 2012].

EFSA – **Conclusion on the Peer Review of Tebuconazole**. EFSA Scientific Report 176.

EUROSTAT - **Agriculture, fishery and forestry statistics**. ISBN EUROSTAT - **Agriculture, fishery and forestry statistics**. European Commission. Eurostat. European Communities, Luxembourg (2012) .

Ferreira, A. – Processos hidrológicos e hidroquímicos em povoamentos de *Eucalyptus globulus* Labill. e *Pinus pinaster* Aiton. Aveiro: Universidade de Aveiro, 1996. Tese de doutoramento.

Ferreira, R. - **Avaliação hidroquímica e da qualidade da água na bacia do rio Cértima (Portugal)**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2007. Tese de mestrado.

García-Ruiz, J. - The effects of land uses on soil erosion in Spain: A review. **Catena**. 81:1 (2010) 1–11. doi: 10.1016/j.catena.2010.01.001.

Geyikçi, F. - Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water, **Pesticides in the Modern World – Risks and Benefits**, Margarita Stoytcheva (Ed) (2011). Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-risks-andbenefits/pesticides-and-their-movement-surface-water-and-ground-water>.

Hapeman, C.; McConnell, L.; Rice, C.; Sadeghi, A.; Schmidt W.; McCarty, G.; Starr, J.; Rice, P.; Angier, J.; Harman-Fetcho, J. - Current United States Department of Agriculture - Agricultural Research Service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**. 59:6-7 (2003) 681–690. doi: 10.1002/ps.720.

Hildebrandt, A.; Guillamón, M.; Lacorte, S.; Tauler, R.; Barceló, D. - Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**. 42:13 (2008) 3315–26. doi: 10.1016/j.watres.2008.04.009.

Holland, J. - The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 103:1 (2004) 1–25. doi: 10.1016/j.agee.2003.12.018.

Holvoet, K.; Seuntjens, P.; Vanrolleghem, P. - Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**. 209:1 (2007) 53–64. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2007.07.030.

INE - **Recenseamento Agrícola 2009 - Análise dos principais resultados**. Instituto Nacional de Estatística. Portugal. (2011).

Kerle, E.; Jenkins, J.; Vogue, P. - **Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection**. Oregon State University (2007).

Konstantinou, I.; Hela, D.; Albanis, T. - The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution**. 141:3 (2006) 555–70. doi: 10.1016/j.envpol.2005.07.024.

Kosmas, C.; Danalatos, N.; Cammeraat, L.; Chabart, M.; Diamantopoulos, J.; Farand, R.; Gutierrez, L.; Jacob, A.; Marques, H.; Martinez-Fernandez, J.; Mizara, A.; Mooustakas, N.; Nicolau, J.; Oliveros, C.; Pinna, G.; Puddu, R.; Puigdefabregas, J.; Roxo, M.; Simao, A.; Stamou, G.; Tomasi, N.; Usai, D.; Vacca, A. - The effect of land use on runoff and soil erosion rates under Mediterranean conditions. **Catena**. 29:1 (1997) 45–59. doi: 10.1016/S0341-8162(96)00062-8.

Li, Y.; Tullberg, J.; Freebairn, D. - Wheel traffic and tillage effects on runoff and crop yield. **Soil and Tillage Research**. 97:2 (2007) 282–292. doi: 10.1016/j.still.2005.10.001.

Machado, H. – **Exportação de nutrientes em plantações de eucalipto e pinheiro**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2012. Tese de mestrado.

MADRP (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas) - **State of Plant Genetic Resources for Food and Agriculture in Portugal**. Oeiras, Portugal (2008).

Ng, H.; Cleggb, S. - Atrazine and metolachlor losses in runoff events from an agricultural watershed: the importance of runoff components. **The Science of the Total Environment**. 193 (1997) 215–228.

Novara, A.; Gristina, L.; Saladino, S.; Santoro, A.; Cerdà, A. - Soil erosion assessment on tillage and alternative soil managements in a Sicilian vineyard. **Soil and Tillage Research**. 117 (2011) 140–147. doi: 10.1016/j.still.2011.09.007.

OMAIA (Observatório dos Mercados Agrícolas e das Importações Agro-Alimentares)- **Balança de pagamentos do sector vitivinícola entre 2000 e 2009**. (2011).

Owens, L.; Malone, R.; Hothem, D.; Starr, G.; Lal, R. - Sediment carbon concentration and transport from small watersheds under various conservation tillage practices. **Soil and Tillage Research**. 67:1 (2002) 65–73. doi: 10.1016/S0167-1987(02)00031-4.

Pereira, A. - **Colóquio da proteção Integrada da Vinha. Projeto Agro 12 e Projeto Agro 13**. Em Pedro Amaro (Ed.). Évora (2003).

Rabiet, M.; Margoum, C.; Gouy, V.; Carluer, N.; Coquery, M. - Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment--effect of sampling frequency. **Environmental pollution**. 158:3 (2010) 737–48. doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.014

Raclot, D.; Le Bissonnais, Y.; Louchart, X.; Andrieux, P.; Moussa, R.; Voltz, M. - Soil tillage and scale effects on erosion from fields to catchment in a Mediterranean vineyard area. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. . ISSN 01678809. 134:3-4 (2009) 201–210. doi: 10.1016/j.agee.2009.06.019.

Radford, J.; Bridge, J.; Davis, J.; McGarry, D.; Pillai, P.; Rickman, F.; Walsh, A.; Yule, F. – Changes in the properties of a vertosol and responses of wheat after compaction with harvester traffic. **Soil Tillage**. (2000).

Ramos, M.; Martínez-Casasnovas, J. - Nutrient losses from a vineyard soil in Northeastern Spain caused by an extraordinary rainfall event. **Catena**. 55:1 (2004) 79–90. doi: 10.1016/S0341-8162(03)00074-2.

Ramos, M.; Martínez-Casasnovas, J. - Nutrient losses by runoff in vineyards of the Mediterranean Alt Penedès region (NE Spain). **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 113:1-4 (2006) 356–363. doi: 10.1016/j.agee.2005.10.009.

Reichenberger, S.; Bach, M.; Skitschak, A.; Frede, H. - Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. **The Science of the Total Environment**. 384:1-3 (2007) 1–35. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.046.

Riise, G.; Lundekvam, H.; Wu, Q.; Haugen, L.; Mulder, J. - Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway--runoff through surface and drainage water. **Environmental Geochemistry and Health**. 26:2-3 (2004) 269–76.

Ritter, W.; Shirmohammadi, A. - **Agricultural nonpoint source pollution - watershed management and hydrology**. Lewis Publishers (2001).

Rodríguez-Blanco, M.; Taboada-Castro, M.; Taboada-Castro, M. - Sediment and phosphorus loss in runoff from an agroforestry catchment, NW Spain. **Land Degradation & Development**. 21:2 (2010) 161–170. doi: 10.1002/ldr.942.

Schwarzenbach, R.; Gschwend, P.; Imboden, D. - **Environmental organic chemistry**. (2003). John Wiley & Sons. Disponível em:WW:<URL:<http://www.google.pt/books?id=77ShpUHTZCYC&printsec=frontcover&hl=pt-PT>>. [Consult. 15 fev. 2013].

Shipitalo, M.; Dick, W.; Edwards, W. - Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. **Soil and Tillage Research**. 53:3-4 (2000) 167–183. doi: 10.1016/S0167-1987(99)00104-X.

Tiryaki, O.; Temur, C. - The fate of pesticides in the environment. **Journal Biological Environmental Sciences**. (2010) 29–38.

Ulrich, U.; Dietrich, A.; Fohrer, N. - Herbicide transport via surface runoff during intermittent artificial rainfall: A laboratory plot scale study. **Catena**. 101. (2013) 38–49. doi: 10.1016/j.catena.2012.09.010.

Van der Werf, H. - Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 60 (1996) 81–96.

Zhang, H.; Huang, G.- Assessment of non-point source pollution using a spatial multicriteria analysis approach. **Ecological Modelling**. 222:2 (2011) 313–321. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2009.12.011.

CAPÍTULO III

3.1 Considerações finais

Avaliar e quantificar a contribuição das fontes de poluição difusa, como é o caso da agricultura, para os sistemas aquáticos adjacentes é imprescindível, para que os objetivos da Diretiva Quadro Água (DQA) possam ser cumpridos. Neste contexto, este trabalho teve como principal objetivo o estudo do transporte e exportação de sedimentos, nutrientes e pesticidas associados às escorrências superficiais, numa área vitícola, e compreender o seu contributo para a qualidade das águas superficiais. Foi ainda objetivo perceber a contribuição da mobilização dos solos no processo de transporte de sedimentos e agroquímicos. Deste modo, foram efetuados estudos ao nível da parcela (em linhas de vinha mobilizadas e não mobilizadas) e ao nível da bacia (no principal curso de água da bacia de estudo - Ribeira São Lourenço).

Os resultados obtidos no presente estudo evidenciaram que o uso de agroquímicos na viticultura, nomeadamente, o uso de fertilizantes e pesticidas, constitui uma fonte de poluição difusa para os sistemas aquáticos adjacentes. Neste estudo demonstrou-se que as escorrências superficiais são um importante veículo de transporte de sedimentos e poluentes a partir de áreas vitícolas para as águas superficiais, com especial destaque para o fósforo, azoto e fungicidas. A exportação de agroquímicos pelas escorrências depende de vários fatores como o clima, a topografia, as propriedades do solo, as propriedades físicas e químicas dos agroquímicos e as práticas agrícolas (Columé *et al.*, 2001). Na presente dissertação, a ocorrência, intensidade e a quantidade de precipitação, demonstrou ser determinante no transporte de agroquímicos pelas escorrências. A topografia da área vitícola em estudo também facilita a propagação das escorrências ao longo da linha de vinha, uma vez que esta apresenta algum declive, promovendo desta forma, o transporte de poluentes por esta via, para os sistemas aquáticos adjacentes. De igual modo também o tipo de solo na área instrumentada, com um considerável conteúdo em argila, favorece a geração de escorrências (Ritter e Shirmohammadi, 2001). Por fim as propriedades físicas e químicas dos agroquímicos, sobretudo no caso dos pesticidas, têm um papel determinante no seu transporte pelas escorrências superficiais, uma vez que são estes fatores que, frequentemente determinam a maior ou menor permanência dos produtos químicos no solo e no ambiente.

Por outro lado, e de um modo geral, o presente estudo revelou não existirem diferenças consideráveis no que respeita ao transporte e exportação de sedimentos e nutrientes entre parcelas sujeitas a mobilização e parcelas não mobilizadas. A explicar este resultado, o qual não corrobora a literatura disponível (e.g. Holland, 2004; Ritter e

Shirmohammadi, 2001; Shipitalo *et al.*, 2000), está o facto da área de estudo se reger pelo regime de produção integrada, o qual implica a adoção de técnicas de mobilização reduzida do solo e proíbe a mobilização dos solos na época húmida mais propícia à exportação de sedimentos e agroquímicos pelas escorrências superficiais. Não obstante, no que concerne à exportação de pesticidas, com destaque evidente para o fungicida tebuconazol que se apresentou como o composto com concentrações mais elevadas e mais frequentemente detetado, foi evidente a maior perda nas parcelas mobilizadas. Deste modo, estes resultados revelam assim que embora a área vitícola de estudo siga as práticas agrícolas definidas pela produção integrada, é ainda claro o impacto da viticultura na qualidade dos sistemas aquáticos próximos.

Fazendo a comparação entre as exportações avaliadas ao nível das parcelas de vinhas com as exportações ao nível da bacia, fica uma vez mais patente o elevado contributo da viticultura na entrada de sedimentos e nutrientes para as massas de água próximas, podendo contribuir assim para a sua eutrofização. No que respeita aos pesticidas, foram detetados os mesmos fungicidas (tebuconazol, metalaxil e dimetomorfe) quer ao nível das parcelas de vinha quer na bacia, enfatizando assim o papel da viticultura na contaminação dos sistemas aquáticos por pesticidas potencialmente tóxicos para os organismos aquáticos.

O presente estudo constitui assim um contributo válido para a adoção de medidas que promovam uma gestão mais eficiente na viticultura, quer ao nível das práticas agrícolas em geral, quer na aplicação de agroquímicos em particular. O estudo revela ainda a necessidade de rever as recomendações da produção integrada, de modo a que fomente de forma mais efetiva a sustentabilidade ambiental.

Sendo este um trabalho que envolveu a instrumentação de uma área agrícola, foram identificadas algumas limitações, que seguidamente são descritas na tentativa de se otimizar a monitorização em trabalhos futuros e reconhecer a sua existência:

- dado que a área de estudo contempla várias propriedades vitícolas, é importante considerar que nem todos os agricultores seguem o regime de produção integrada e mesmo entre aqueles que o seguem, não existe uma atuação harmonizada no que respeita à mobilização do solo ou aplicação de agroquímicos, pelo que a exportação de sólidos, nutrientes e pesticidas ao nível da bacia será um reflexo dessa diversidade de práticas agrícolas;

- dificuldade em obter informação sobre as práticas agrícolas junto de todos os proprietários de vinhas na bacia de estudo;

- o volume de escorrência gerado nos eventos de maior dimensão mostrou ser superior à capacidade de armazenamento das caixas, levando a situações de *overflow*. Esta limitação resultou da necessidade de se adaptar a disposição e o número de caixas de recolha, em cada parcela, às práticas agrícolas locais, evitando-se interferências com a passagem de maquinaria usada na mobilização e aplicação de agroquímicos;

- foram registados problemas técnicos nos equipamentos de registo aquando a ocorrência de grandes eventos, nomeadamente ao nível de parcela;

- as grelhas coletoras colocadas ao nível da parcela mostraram ao longo do tempo alguns danos como resultado da passagem de tratores. Foi ainda observado que em eventos de maior intensidade pode ocorrer pontualmente a passagem de escorrência por cima das grelhas, sobretudo se existirem folhas a obstruir os buracos da grelha;

- observou-se uma variação muito rápida do caudal da Ribeira S. Lourenço entre estações seca e húmida com implicações na recolha das amostras pelo amostrador automático;

Considerando as limitações em campo referidas anteriormente, sugere-se para futuros trabalhos:

- a redução da área das parcelas de escorrência superficial, permitindo armazenar a escorrência nas caixas disponíveis;

- o aumento do número de parcelas de escorrência superficial, permitindo uma análise estatística mais robusta;

- o cuidado especial no modo de proteção dos *dataloggers*, uma vez que estes equipamentos são algo sensíveis às condições climáticas mais severas;

- a instalação de um sensor de humidade do solo com registo contínuo, de forma a perceber a sua influência na exportação dos agroquímicos;

- a instalação de uma barreira física nas grelhas coletoras, impedindo que a escorrência transponha a grelha em situações extremas;

- o ajuste atempado dos patamares de recolha do amostrador automático à estação húmida e seca, de modo a conseguir-se a recolha de amostras nas curvas ascendente e descendente e no caudal de ponta.

Para além dos constrangimentos técnicos anunciados anteriormente, sugere-se ainda:

- analisar as diferentes formas de azoto, particularmente a amónia para perceber o seu contributo para o NT. Isto em virtude de serem aplicados na área de estudo fertilizantes com composição predominante em azoto amoniacal;
- efetuar a análise de nutrientes durante período de escoamento basal na bacia;
- monitorização de fluxos sub-superficiais;
- a análise de pesticidas e nutrientes ao nível do solo em parcelas mobilizadas e não mobilizadas;
- a análise mais detalhada dos tipos de solo e suas propriedades em vários pontos da bacia de estudo;
- a continuação da monitorização da área de estudo por forma a obter uma base de dados mais completa e compreender a variação entre anos hidrológicos.

3.2 Referências bibliográficas

Columé, A.; Cárdenas, S.; Gallego, M., Valcárcel, M. - Evaluation of an automated solid-phase extraction system for the enrichment of organochlorine pesticides from waters. **Talanta**. 54:5 (2001) 943–51.

Holland, J. - The environmental consequences of adopting conservation tillage in Europe: reviewing the evidence. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 103:1 (2004) 1–25. doi: 10.1016/j.agee.2003.12.018.

Ritter, W.; Shirmohammadi, A. - **Agricultural nonpoint source pollution - watershed management and Hydrology**. Lewis Publishers (2001).

Shipitalo, M.; Dick, W.; Edwards, W. - Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. **Soil and Tillage Research**. 53:3-4 (2000) 167–183. doi: 10.1016/S0167-1987(99)00104-X.

ANEXO I

Figura I.1 – Período de aplicação dos pesticidas e os problemas da videira.

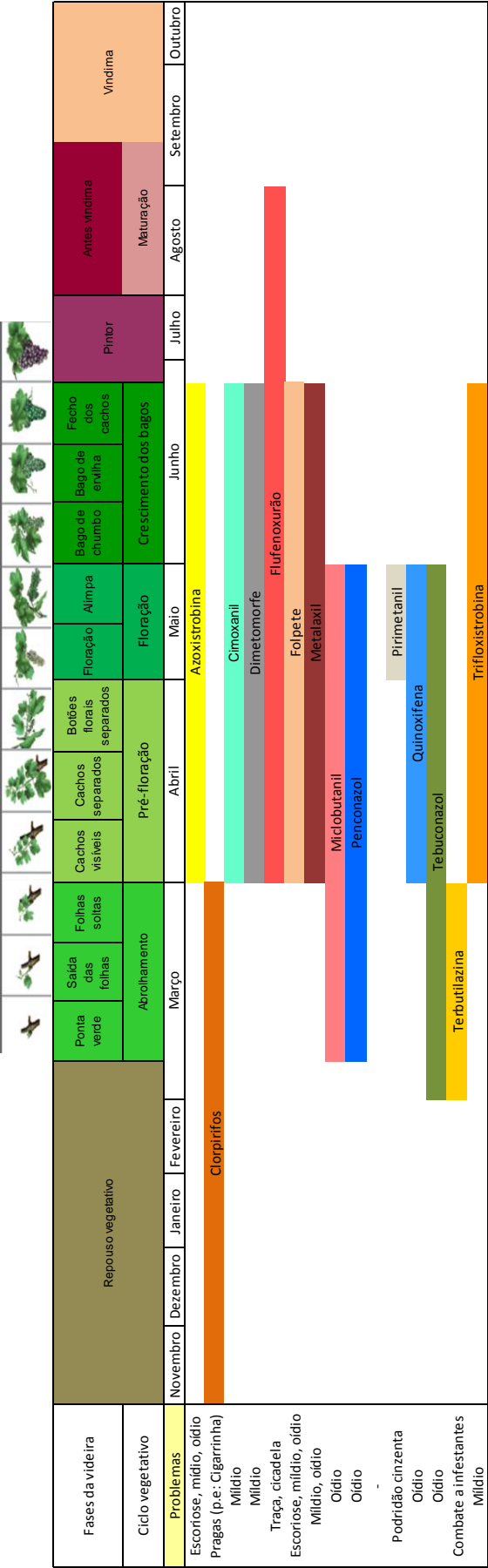


Tabela I.1 – Propriedades físico-químicas dos quinze pesticidas analisados.

| Substância ativa | Tipo de pesticida | Solubilidade – em água a 20°C (mg/l) | K _{oc} | Degradação (DT ₅₀) | | |
|------------------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|--|
| | | | | Degradação no solo (dias) | Fotólise em água - pH ₇ ⁽¹⁾ (dias) | Hidrólise em água a 20°C e pH ₇ ⁽²⁾ (dias) |
| Azoxistrobina | Fungicida | 6,7 (baixa) | 589 (ligeiramente móvel) | 180,7 (persistente) | 8,7 (rápido moderado) | estável (muito persistente) |
| Clorpirifos | Insecticida | 1,05 (baixa) | 8151 (imóvel) | 21 (não persistente) | 29,6 (lenta) | 25,5 (não persistente) |
| Cimoxanil | Fungicida | 780 (elevada) | - | 3,5 (não persistente) | 1,7 (rápido moderado) | 1,1 (não persistente) |
| Dimetomorfe | Fungicida | 28,95 (baixa) | - | 44 (persistente moderado) | 97 (estável) | 70 (persistente moderado) |
| Flufenoxurão | Insecticida, acaricida | 0,0043 (baixa) | 157643 (imóvel) | 42,9 (persistente moderado) | 6 (rápido moderado) | 267 (persistente) |
| Folpete | Fungicida | 0,8 (baixa) | 304 (mobilidade moderada) | 3 (não persistente) | estável | 0,05 (não persistente) |
| Metalaxil | Fungicida | 7100 (elevada) | - | 46 (persistente moderado) | estável | 106 (persistente) |
| Miclobutanil | Fungicida | 132 (moderada) | - | 35 (persistente moderado) | 15 (baixa) | estável (muito persistente) |
| Penconazol | Fungicida | 73 (moderada) | - | 90 (persistente moderado) | 4 (rápido moderado) | estável (muito persistente) |
| Piraclostrobina | Fungicida | 1,9 (baixa) | 9304 (imóvel) | 32 (persistente moderado) | 1,7 (rápido moderado) | estável (muito persistente) |
| Pirimetanil | Fungicida | 121 (moderada) | - | 29,5 (não persistente) | estável | estável (muito persistente) |
| Quinoxifena | Fungicida | 0,047 (baixa) | - | 97 (persistente moderado) | 0,8 (rápida) | estável (muito persistente) |
| Tebuconazol | Fungicida | 36 (baixa) | - | 55,8 (persistente moderado) | estável | estável (muito persistente) |
| Terbutilazina | Herbicida | 6,6 (baixa) | - | 22,4 (não persistente) | estável | estável (muito persistente) |
| Trifloxistrobina | Fungicida | 0,61 (baixa) | - | 7 (não persistente) | 2,7 (rápido moderado) | 40 (persistente moderado) |